

В. И. ПОСЫПАЙКО, Н. А. ВАСИНА, И. Г. ПОПОВА

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОГНОЗА ФАЗ,
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ИЗ РАСПЛАВОВ В ТОЧКАХ ПОЛНОЙ
КОНВЕРСИИ ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 12 IX 1975)

При изучении многокомпонентных солевых систем одним из основных вопросов является определение состава фаз, кристаллизующихся из расплава в заданной концентрационной точке. Приближенное решение этой задачи аналитическим путем имеет большое практическое значение для прогнозирования химического взаимодействия в более сложных системах из 4, 5 и более компонентов, а также для машинного построения диаграмм состояния на основе теоретических расчетов.

В данной статье рассматривается вопрос термодинамического прогноза фаз, кристаллизующихся из расплава в точке полной конверсии (т.п.к.) тройных взаимных систем.

Ранее нами было показано (¹), что термографическое изучение т.п.к. дает информацию о реакциях обмена и комплексобразования, протекающих в системе при стехиометрическом соотношении пар солей. Для недостаточно изученных систем априорно можно составить систему химических уравнений, отражающих прогнозируемые процессы в системе.

Термодинамическая оценка возможности протекания этих реакций при постоянном давлении основана на расчетах изменений с температурой тепловых эффектов реакций, а также изобарно-изотермического потенциала для нескольких солевых пар. Как известно, свободная энергия является при постоянном давлении характеристической функцией, которая позволяет оценить возможность протекания реакции в данных условиях, так как любая химическая реакция сопровождается изменением свободной энергии системы. Термодинамически возможной реакция становится при уменьшении изобарного потенциала. До конца реакция пойдет в том случае, когда изменение ΔG станет большой отрицательной величиной.

Методика расчета включает в себя следующие основные этапы.

1. Изобарно-изотермический потенциал веществ при различных температурах рассчитывается по известной формуле

$$\Delta G^T = \Delta H^T - T \Delta S^T,$$

учитывая, что $\Delta S^T = \Delta C_p T \ln (T_2/T_1)$, где ΔC_p — изменение молекулярной теплоемкости в пределах $(T_2 - T_1)^\circ \text{K}$.

Величина ΔH^T для соединений типа $A_x B_y$ определяется как

$$\Delta H^T = \frac{T(x \Delta H_A/T_A + y \Delta H_B/T_B)}{x+y},$$

где ΔH_A и ΔH_B — энтальпии чистых компонентов А и В; T_A и T_B — температуры в $^\circ \text{K}$ (²).

* Теплоемкость химических соединений может быть вычислена по правилу аддитивности Неймана и Коппа (³).

2. Рассчитывается температурный ход политерм ΔH и ΔG . По виду изменения политерм с температурой даются заключения о возможности или невозможности протекания прогнозируемых реакций с повышением температуры, а также выявляются температурные границы начала и конца реакций.

3. Проводится количественный расчет вероятности кристаллизации фаз. В первую очередь из расплава кристаллизуются соединения с максимальной энергией связи между ионами ⁽⁴⁾. Энергия связи атомов в молекулах соединений $\sum \varepsilon$ вычисляется согласно Коттрелу ⁽⁵⁾, как

$$-\sum \varepsilon = \Delta H_{\text{ст}}^0 - \sum \sigma - nD, \quad \text{ккал/моль},$$

где $\Delta H_{\text{ст}}^0$ — энтальпия образования вещества в кристаллическом состоянии, ккал/моль; $\sum \sigma$ — теплота сублимации грамм-моля вещества, ккал/моль; D — теплота диссоциации газообразной молекулы на ионы, ккал/моль.

Если значения величин теплот сублимации грамм-моля вещества отсутствуют в справочной литературе, можно заменить их значениями теплот сублимации ионов, вычисленными по уравнению Яцимирского ⁽⁶⁾:

$$-\sigma_{\text{иона}}^0 = -U_{\text{к}} - \Delta H_{\text{крист.}}^0 + \Delta H_{\text{иона}}^0, \quad \text{ккал/г-ион},$$

где $U_{\text{к}}$ — энергия кристаллической решетки вещества; $\Delta H_{\text{крист.}}^0$ — теплота образования кристаллической соли; $\Delta H_{\text{иона}}^0$ — теплота сублимации иона.

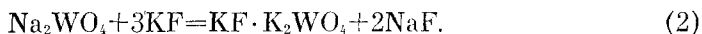
Вероятность кристаллизации P фаз из расплава находится по формуле

$$P = \sum \varepsilon N,$$

где N — содержание данной фазы в грамм-молях на 100 г расплава. Реально кристаллизующейся будет фаза, имеющая наибольшую из возможных вероятностей кристаллизации.

Предлагаемая методика приближенного состава фаз, кристаллизующихся из расплава в т.п.к. тройных взаимных систем, проверена на ряде экспериментально изученных систем. В качестве примера рассматривается тройная взаимная система Na, K||F, WO₄.

В системе Na, K||F, WO₄ при стехиометрическом соотношении пар солей 0,5 (NaF)₂ и 0,5 K₂WO₄ или 0,5 (KF)₂ и 0,5 Na₂WO₄ возможны следующие химические реакции:



Расчет стандартного изменения энтальпии реакций по закону Гесса дал результаты: 1) $\Delta H_{298}^0 = -9,77$ и 2) $\Delta H_{298}^0 = +250,1$ ккал/моль.

Величины ΔG оказались равны $-38,977$ ккал/моль для первой реакции и $+214,565$ ккал/моль для второй реакции. Большое абсолютное значение ΔG для второй реакции позволяет с достаточной вероятностью говорить о невозможности протекания этой реакции в прямом направлении при стандартной температуре (25° С).

С целью выяснения возможности образования в системе химического соединения KF·K₂WO₄ была построена зависимость $\Delta G = f(T)$ ⁽⁷⁾ (рис. 1). Из рассмотрения хода кривой выше 298° К для реакции (2) ясно видно, что правило Каблукова о совпадении знаков ΔH и ΔG при различных температурах здесь неприемлемо. С достаточной вероятностью можно предполагать образование химического соединения только при температуре выше 673° К.

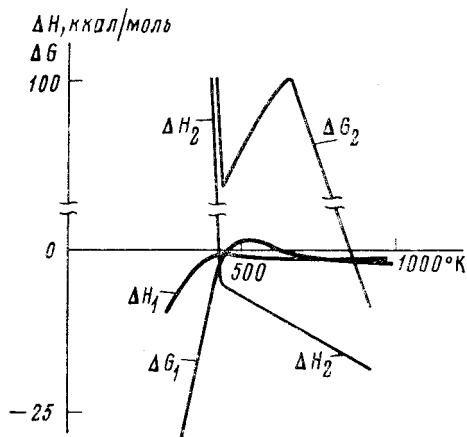


Рис. 1

термодинамических расчетов и по величине энергии связи ионов в молекулах особенно эффективно при использовании для расчетов электронно-вычислительных машин.

Предлагаемая методика может быть распространена на системы с любым числом компонентов и соединений.

Всесоюзный заочный
политехнический институт
Москва

Поступило
4 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Посыпайко, Н. А. Васина, Е. С. Грызлова, ДАН, т. 223, № 5 (1975).
- ² Термодинамические и термохимические константы, ЖФХ, Сб. статей, М., «Наука», 1970.
- ³ А. Н. Крестовников, В. Н. Виздорович, Химическая термодинамика, М., «Металлургия», 1973.
- ⁴ Б. П. Арлюк, ЖФХ, т. 12, 2174 (1967).
- ⁵ Т. Коттрел, Прочность химических связей, М., ИЛ, 1956.
- ⁶ К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, М., Изд-во АН СССР, 1951.
- ⁷ Краткий справочник физико-химических величин, Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Ревделя, Л., «Химия», 1974.
- ⁸ В. И. Посыпайко, А. С. Трунин, Г. Е. Штер, Сб. матер. Всесоюз. семинаров по развитию теории и методов исследования многокомпонентных систем, М., 1974.

Таким образом, можно предположить, что до температуры 673°K из расплава в т.п.к. могут кристаллизоваться соли NaF и K_2WO_4 (реакция (1)), выше этой температуры — K_2WO_4 , NaF и $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$.

Расчет вероятности кристаллизации найденных конкурирующих фаз дал следующие величины: 436 (NaF), 250 (K_2WO_4), 297 ($\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$). Как показывают расчеты, в т.п.к. тройной взаимной системы Na , $\text{K} \parallel \text{F}$, WO_4 кристаллизуется фторид натрия, что соответствует экспериментальным данным (⁸).

Прогнозирование фаз, кристаллизующихся из расплава в т.п.к. тройных взаимных систем, на основе тер-