

УДК 541.11 : 541.135

ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ
С ОБЩИМ ИОНОМ

A. H. Киргинцев и Е. Г. Аввакумов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	154
2. Различимость общего иона	155
3. Связь энергии взаимообмена со свойствами веществ, образующих раствор	166
4. Предвычисление энергии взаимообмена	170

I. ВВЕДЕНИЕ

Растворы ионных солей по классификации Семенченко¹ относятся к гомеодинамным растворам. Поэтому следует ожидать применимости общих закономерностей гомеодинамных растворов к растворам ионных солей.

В теории гомеодинамных растворов широкое применение находят статистические методы. Однако, по крайней мере в настоящее время, любое статистическое описание может дать более или менее грубую картину реальных растворов. Поэтому, на наш взгляд, особую ценность представляют простые модели, физическое содержание которых четко определено, а выводы могут быть подвергнуты простой экспериментальной проверке. К таким моделям относится модель регулярных растворов.

В соответствии с теорией регулярных растворов потенциальная энергия образования раствора ΔE определяется выражением

$$\Delta E = \omega N_{AB}, \quad (1)$$

где N_{AB} и ω — число связей между разнородными атомами или молекулами для атомных и молекулярных растворов и средняя потенциальная энергия одной такой связи (энергия взаимообмена). Для растворов ионных солей эти величины будут означать число связей между разнородными ионами и среднюю потенциальную энергию одной связи. Пусть в растворе, образованном солями $A_{n_1} C_{n_2}$ и $B_{n_3} C_{n_4}$, находится $n_1 N_1$ ионов А и $n_3 N_2$ ионов В. Тогда

$$N_{AB} = \frac{n_1 N_1 \cdot n_3 N_2}{n_1 N_1 + n_3 N_2}. \quad (2)$$

Поскольку химический потенциал соли i -го компонента определяется выражением

$$\mu_i = \mu_{i0} + \frac{\partial \Delta E}{\partial N_i} - T \frac{\partial \Delta S}{\partial N_i}, \quad (2a)$$

то в соответствии с уравнениями (1) и (2) химический потенциал

соли i -го компонента будет иметь вид

$$\mu_i = \mu_{i0} + \omega \beta_i (1 - x_i)^2 - T \frac{\partial \Delta S}{\partial N_i}, \quad (3)$$

где

$$\beta_1 = \frac{n_1}{\left(x_2 + \frac{n_1}{n_3} x_1 \right)^2}, \quad \beta_2 = \frac{n_3}{\left(x_1 + \frac{n_3}{n_1} x_2 \right)^2}, \quad x_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2}; \quad (4)$$

а μ_{i0} означает химический потенциал соли i -го компонента в стандартном состоянии, за которое мы всегда будем принимать чистое вещество; ΔS — энтропия смешения. В дальнейшем при записи формул раствора или системы формула первого компонента пишется первой, формула второго компонента — второй.

В данной работе рассмотрено применение теории регулярных растворов к растворам ионных солей с общим ионом, а также рассмотрен вопрос о связи величины ω (энергия взаимообмена) со свойствами веществ, образующих раствор. При этом широко использованы имеющиеся в литературе данные, и приведены результаты наших расчетов.

2. РАЗЛИЧИМОСТЬ ОБЩЕГО ИОНА

Первоначальные теории ионных растворов^{2, 3, 4} и последующие^{5, 6} определяют потенциальную энергию раствора в зависимости от радиусов ионов и состава. Энтропия смешения обычно принимается равной энтропии смешения обычного идеального раствора. Однако такое приближение для растворов с разновалентными ионами может быть слишком грубым, так как вопрос об энтропии смешения в указанных работах не рассматривается.

Известно, что для образования идеального раствора с термодинамической точки зрения необходимо выполнение трех независимых друг от друга условий:

1. Изменение потенциальной энергии при образовании раствора должно быть равно нулю.

2. Изменение объема при образовании раствора должно быть равно нулю.

3. Парциальная энтропия смешения компонента i должна быть равна $-k \ln x_i$ (k — постоянная Больцмана).

Эти условия обычно принимаются для молекулярных и атомных растворов, относящихся к классу гомеодинамных растворов. Первые два условия могут быть приняты и для растворов ионных солей. Последнее условие нуждается в уточнении.

Действительно, растворы ионных солей отличаются от молекулярных и атомных гомеодинамных растворов тем, что в них число видов частиц не совпадает с числом компонентов раствора. Так, например, в двухкомпонентном растворе KCl — $RbCl$ мы имеем три вида частиц — ионы калия, рубидия и хлора. Появление дополнительного числа частиц может вызвать появление дополнительного члена в энтропии смешения. Поэтому третье условие образования идеального раствора ионных солей должно быть сформулировано в самом общем виде, т. е. нужно положить, что частицы (ионы) в растворе, определяющие энтропию смешения, расположены хаотично, по закону случая.

По-видимому, впервые вопрос об идеальных растворах ионных солей рассмотрен в работе Темкина⁷. В основе этой работы лежит модель, согласно которой чистые соли и их смеси состоят из ионов. Ионы

в чистых солях и в растворах этих солей располагаются таким образом, что каждый катион практически окружен анионами и обратно. Электростатические силы между ионами весьма велики, и поэтому при вычислении энтропии смешения перестановки катионов и анионов друг на место друга должны быть исключены из рассмотрения. По Темкину, энтропия смешения определяется выражением

$$\Delta S = \Delta S_+ + \Delta S_-$$

$$\Delta S_+ = k \ln W_+; \quad \Delta S_- = k \ln W_-; \quad (5)$$

где W_+ и W_- — число перестановок катионов друг на место друга и число перестановок анионов друг на место друга.

В работе Темкина уравнение (5) применялось только к растворам, образованным солями АВ и СД. Для растворов других солей Темкин вводит понятие о коэффициенте активности по аналогии их с водными растворами. Последнее вряд ли правильно (см.⁸⁾). Целесообразно применять уравнение (5) к растворам ионных солей любого типа. Действительно, энтропия смешения, определяемая перестановками различных частиц (т. е. тех частиц, перестановки которых приводят к новому микросостоянию раствора), и обусловливает образование идеального раствора. А эта часть энтропии определяется уравнением (5). Отметим далее, что в работе Темкина рассматривались жидкие растворы (расплавы), но выводы работы в равной степени могут быть отнесены и к твердым растворам ионных солей, поскольку в работе Темкина агрегатное состояние не принимается во внимание.

Таким образом, энтропия смешения идеального раствора ионных солей должна быть определена уравнением (5). Химический потенциал соли компонента i в идеальном растворе в соответствии с этим уравнением определяется соотношением

$$\mu_i = \mu_{i0} - T \left(\frac{\partial \Delta S_+}{\partial N_i} + \frac{\partial \Delta S_-}{\partial N_i} \right). \quad (6)$$

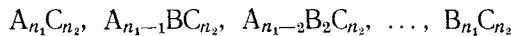
Рассмотрим применение уравнения (6) к различным бинарным растворам с общим ионом. Для определенности положим, что общим будет анион, хотя все теоретические выводы могут быть перенесены и на растворы с общим катионом. В общем виде химические формулы солей, образующих раствор, имеют вид $A_{n_1}C_{n_2}$ и $B_{n_3}C_{n_4}$. Эти соли мы будем называть солями первого и второго компонента. Через N_1 и N_2 будем обозначать число «молекул» $A_{n_1}C_{n_2}$ и $B_{n_3}C_{n_4}$ в растворе.

1. *Катионы А и В равновалентны*. Химические формулы солей, образующих раствор, имеют состав $A_{n_1}C_{n_2}$ и $B_{n_3}C_{n_4}$. В растворе, образованном этими солями, имеется $n_1(N_1 + N_2)$ катионных мест и $n_2(N_1 + N_2)$ — анионных. Полагаем, что каждый катион может занимать только одно катионное место, а каждый анион — только одно анионное место. Анионы, относящиеся к катионам А и В, неразличимы, т. е. анионы образуют «среду», в которой протекает перестановка катионов. Тогда

$$W_- = 1, \quad \Delta S_- = 0. \quad (7)$$

Катионы в катионных местах могут располагаться неоднозначно. Возможны два случая.

а. Разноименные катионы по катионным местам расположены по закону случая таким образом, что в растворе можно выделить «молекулы»



В этом случае возможны перестановки отдельных ионов А и В друг на место друга. Поэтому

$$W_+ = \frac{n_1 N_1 + n_2 N_2}{(n_1 N_1)! (n_2 N_2)!}. \quad (8)$$

Подстановка (7), (8) в (5) и дифференцирование уравнения (6) дают

$$\mu_1 = \mu_{10} + n_1 kT \ln x_1; \quad (9)$$

$$\mu_2 = \mu_{20} + n_2 kT \ln x_2.$$

б. Разноименные катионы в растворе расположены группами. Пусть, например, в растворе существуют только «молекулы» $A_{n_1} C_{n_2}$ и $B_{n_1} C_{n_2}$. Тогда в растворе ионы А и В образуют группу из катионных мест. В этом случае перестановки в катионных местах возможны только группами из n_1 катионов А и из n_2 катионов В. Положим, что эти группы в растворе расположены по закону случая. Тогда

$$W_+ = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (10)$$

Подстановка (7) и (10) в (5) и дифференцирование уравнения (6) дают

$$\mu_1 = \mu_{10} + kT \ln x_1; \quad (11)$$

$$\mu_2 = \mu_{20} + kT \ln x_2.$$

Общая модель раствора, рассматриваемая нами, конечно не может указать, в каких растворах будет реализован случай *а* или случай *б*. Однако общие соображения позволяют сделать заключение, что случай *а* будет реализоваться в твердых растворах, поскольку для образования твердых растворов катионы А и В должны быть близкими по свойствам. В жидких же растворах (расплавах) кроме случая *а* возможен и случай *б*.

2. Катионы А и В *разновалентны*. Здесь при вычислении энтропии смешения идеального раствора мы наталкиваемся на существенные затруднения. Действительно, в случае равновалентных катионов мы могли рассматривать анионы как «среду», в которой протекают перестановки катионов. При переходе к разновалентным катионам это положение требует уточнения. Пусть, например, имеем раствор $KCl-RbCl$. По нашим представлениям, этот раствор состоит из $N_1 + N_2$ катионных мест и из $N_1 + N_2$ анионных мест. Пусть катионные и анионные места в растворе расположены в строгом порядке, образуя катионную и анионную решетки. Перестановки катионов друг на место друга в катионной решетке могут быть проведены независимо от перестановок анионов друг на место друга в анионной решетке. Мы можем провести воображаемый процесс пространственного отделения катионной решетки от анионной, а после проведения перестановок катионов и перестановок анионов мы можем провести воображаемый процесс пространственного соединения этих решеток. При этом в конечном растворе будут соблюдены условия электронейтральности. Независимость перестановок катионов от перестановок анионов является условием неразличимости анионов.

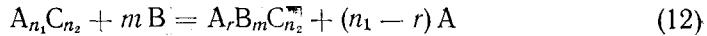
В растворах с разновалентными катионами при перестановке катионов либо меняется валентность одного из катионов, либо появляются вакансии в катионной или анионной частях решетки. Эти процессы необходимы для компенсации избыточного заряда, возникающего

при замене разновалентных катионов в растворе. Поскольку компенсация избыточного заряда происходит чаще всего за счет возникновения вакансий, то мы будем рассматривать только этот случай. Отметим, что речь идет не об обычных вакансиях (по Шоттки или по Френкелю), а только о вакансиях, обусловленных наличием в растворе разновалентных катионов. Можно думать, что возникновение вакансий приведет к увеличению числа микросостояний, и поэтому энтропия смешения при наличии вакансий должна быть больше. Количественное определение увеличения энтропии смешения можно было бы провести, учитывая перестановки вакансия — ион. Такой путь указывается в работах Флода, Форланда^{9, 10} и др., Однако он встречает существенные затруднения, поскольку вакансии не могут быть перемещены на места ионов без перемещения других ионов. Следовательно, мы уже не можем подсчитывать число перестановок обычным путем. Поэтому представляется более целесообразным другой подход¹¹. Растворы ионных солей можно разделить на два класса:

1. Растворы, допускающие перестановки разноименных катионов без перестановки анионов.

2. Растворы, не допускающие перестановки разноименных катионов без перестановки анионов.

К растворам первого класса относятся растворы с равновалентными катионами. Но к растворам первого класса могут относиться также и растворы с разновалентными катионами. Действительно, если процесс образования раствора может быть записан по схеме



то, очевидно, для таких растворов возможны перестановки разноименных катионов без перестановок анионов, и такие растворы следует отнести к первому классу. Однако возможны и другие способы перемещения катионов. Рассмотрим это на примере растворов с одновалентным анионом.

Если в растворах, образованных солями $AC_{n_2} - BC_{n_2}$, каждый катион занимает только одно катионное место, то дополнительные анионы будут размещаться в дополнительных анионных местах. Перестановки разноименных катионов друг на место друга не могут быть проведены без перестановок анионов. Поэтому анионы здесь следует считать различимыми (конечно, за исключением растворов, образованных солями $AC_{n_2} - BC_{n_2}$), и

$$W_+ = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}; \quad W_- = \frac{(n_2 N_1 + n_4 N_2)!}{n_2 N_1! n_4 N_2!}. \quad (13)$$

Следовательно

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{10} + kT \left(\ln x_1 + n_2 \ln \frac{n_2 x_1}{n_2 x_1 + n_4 x_2} \right); \\ \mu_2 &= \mu_{20} + kT \left(\ln x_2 + n_4 \ln \frac{n_4 x_2}{n_2 x_1 + n_4 x_2} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Однако в растворах $AC - EC_2$, $AC - EC_3$, $AC - BC_4$ и $AC_2 - BC_4$ (мы рассматриваем только соли, в которых валентность катиона не больше четырех) при $N_1 > N_2$, т. е. когда соли AC_{n_2} в растворе больше, чем BC_{n_4} , возможно образование раствора с вакансиями в катионной части раствора.

С формальной точки зрения это будет означать, что катион В будет занимать два катионных места. Например, при внедрении катионов В в АС катион В может занять место катиона А. Если катион В двухзарядный, то для компенсации избыточного заряда соседнее с ним место катиона А должно быть свободным. В таком растворе катион В может быть перемещен на место двух катионов А без перемещения анионов. Следовательно, здесь анионы следует считать неразличимыми. Поэтому для указанных растворов

$$W_+ = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!}; \quad W_- = 1. \quad (15)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{10} + kT \ln x_1 \\ \mu_2 &= \mu_{20} + kT \ln x_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, в растворах $AC - BC_2$, $AC - BC_3$, $AC - BC_4$ и $AC_2 - BC_4$, в зависимости от механизма образования раствора, анионы могут быть различимыми или неразличимыми.

Рассмотрим более сложный пример. Пусть мы имеем растворы солей $A_4C_3 - B_4C$ с четырехвалентным анионом. Пусть $N_1 > N_2$. Тогда внедрение катиона В в A_4C_3 может быть записано так:



т. е. здесь осуществима «реакция» (12). Полученный раствор мы можем мыслить состоящим из «молекул» A_4C_3 и $A_3B_3C_3$. Избыточные катионы В в «молекуле» $A_3B_3C_3$ размещаются в дополнительных катионных местах. Конечно, здесь анионы будут неразличимыми.

Подобным образом могут быть рассмотрены и другие случаи. К сожалению, как мы видели выше, не во всех случаях вопрос о различимости анионов решается однозначно, но сущность предлагаемого метода оценки влияния анионов на энтропию смешения ясна из рассмотренных примеров. В общем случае для растворов, образованных солями $A_{n_1}C_{n_2}$ и $B_{n_3}C_{n_4}$, для неразличимых анионов можно записать

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{10} + kT_{n_1} \ln \frac{n_1 x_1}{n_1 x_1 + n_3 x_2}; \\ \mu_2 &= \mu_{20} + kT_{n_3} \ln \frac{n_3 x_2}{n_1 x_1 + n_3 x_2}, \end{aligned} \quad (18)$$

а для различимых анионов

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{10} + kT \left(n_1 \ln \frac{n_1 x_1}{n_1 x_1 + n_3 x_2} + n_2 \ln \frac{n_2 x_1}{n_2 x_1 + n_4 x_2} \right); \\ \mu_2 &= \mu_{20} + kT \left(n_3 \ln \frac{n_3 x_2}{n_1 x_1 + n_3 x_2} + n_4 \ln \frac{n_4 x_2}{n_2 x_1 + n_4 x_2} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Легко видеть, что уравнение (9) есть частный случай уравнения (18).

Полученные выражения для химического потенциала в идеальных растворах обобщаются на реальные растворы обычным путем: в правой части полученных уравнений нужно записать еще член $kT \ln \gamma_i$, где γ_i — коэффициент активности соли i -го компонента. Для разбавленных растворов, а в грубом приближении и для концентрированных, величина γ_i может быть принята постоянной. Это позволит применять полученные уравнения к реальным растворам. Далее, для вычисления

зависимости величины γ от состава раствора может быть использована теория регулярных растворов.

Изложенный здесь подход к вычислению энтропии смешения идеальных растворов ионных солей основан на модели Темкина. Несмотря на то что этот подход оправдывается действительностью, будет показано ниже. Здесь мы отметим, что в работах Герасименко¹² и Бредли¹³ предложена модель, принципиально отличная от модели Темкина. В этой модели перестановки катионов и анионов друг на место друга не исключаются, т. е. с точки зрения энтропии смешения катионы и анионы равнозначны. Эта модель, конечно, не отражает главной особенности ионных растворов (ионные растворы состоят не из молекул, а из ионов!), и поэтому является более грубым приближением к реальным растворам по сравнению с моделью Темкина.

Суждение о виде химического потенциала в растворах ионных солей в жидком состоянии можно сделать по зависимости температуры плавления от состава для систем с простой эвтектикой. Действительно, уравнение кривой плавкости в соответствии с работой¹⁴ может быть записано в таком виде

$$\alpha_{i0} \ln \frac{T_{i0}}{T} = \ln \frac{1}{a_i} \quad (20)$$

где a_i — активность соли i -го компонента в жидкой фазе, T_{i0} — температура плавления чистой соли i -го компонента. Величина α_{i0} связана с энтропией плавления чистой соли i -го компонента $\Delta S_{\text{пл}}$ простым соотношением

$$\alpha_{i0} = \Delta S_{\text{пл}}/kT_{i0}. \quad (21)$$

Примем, что в первом приближении растворы солей в жидкой фазе обладают свойствами регулярных растворов. Тогда в соответствии с (3)

$$\ln a_i = \omega \beta_i (1 - x_i)^2 - T \frac{\partial \Delta S}{\partial N_i}. \quad (22)$$

С другой стороны, для регулярного раствора энтропия смешения равна энтропии смешения идеального раствора. Поэтому

$$(\mu_i - \mu_{i0})_{\text{ид.}} = -T \frac{\partial \Delta S}{\partial N_i}, \quad (23)$$

где $(\mu_i - \mu_{i0})_{\text{ид.}}$ определяется уравнениями (18) или (19).

Пусть мы рассматриваем плавление соли первого компонента в присутствии соли второго компонента и $x_1 > x_2$. Уравнения (18) и (19) для химического потенциала приближенно можно представить в таком виде

$$\mu_1 - \mu_{10} = kT_{n_3} \ln x_1 \quad (24)$$

для уравнения (18), и

$$\mu_1 - \mu_{10} = kT (n_3 + n_4) \ln x_1 \quad (25)$$

для уравнения (19). Подставляя эти выражения в (22) и (20), записываем в общем виде

$$Y = \alpha - KX \quad (26)$$

где

$$Y = \frac{\ln x_1}{T} ; \quad X = \frac{x_2^2}{T \ln \frac{T_{10}}{T}}. \quad (27)$$

ТАБЛИЦА 1

Результаты расчета по уравнению (26) для некоторых двойных солевых систем

№ № пп	Основное вещество	Примесное вещество	α_{10}	α	$\frac{\alpha_{10}}{\alpha}$	Группа	ω (ккал)	Стр. спра- вочн. №	Другие источ- ники
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	LiF	NaF	2,90	2,95	0,98	1	-0,24		21
2	То же	KF	2,90	2,50	1,16	1	-1,57		23
3	»	RbF	2,90	2,60	1,11	1	-3,10		22
4	»	CsF	2,90	3,05	0,95	1	-2,30		24
5	LiCl	KCl	2,70	2,60	1,04	1	-1,70	347	
6	То же	RbCl	2,70	2,20	1,23	1	-2,00	468	
7	»	CsCl	2,70	2,40	1,28	1	-3,30	264	
8	LiBr	KBr	2,56	2,45	1,04	1	-1,70	332	
9	Li ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	0,80	0,80	2,28		6,53		25
10	То же	BaSO ₄	0,80	0,67	1,19	1	1,30		25
11	»	PbSO ₄	0,80	0,67	1,19	1	1,36		25
12	»	SrSO ₄	0,80	0,60	1,33	2	4,50		25
13	»	CaSO ₄	0,80	0,60	1,33	2	7,00		25
14	»	CdSO ₄	0,80	0,60	1,33	2	6,62		25
15	LiNO ₃	KNO ₃	5,78	4,40	1,41	2	-0,80	401	
16	То же	NaNO ₃	5,78	5,05	1,15	1	0,00	479	
17	NaF	LiF	3,12	4,38	0,72	4	-2,35		21
18	То же	RbF	3,12	4,38	0,72	4	-4,95		22
19	»	CsF	3,12	4,38	0,72	4	-0,70		24
20	»	MgF ₂	3,12	3,15	1,00	1	-10,30		26
21	»	CdF ₂	3,12	3,11	1,01	1	-2,46	238	
22	»	CaF ₂	3,12	3,11	1,01	1	-1,79		26
23	NaF	SrF ₂	3,12	3,11	1,01	1	-0,37		26
24	То же	BaF ₂	3,12	3,11	1,01	1	0,00		26
25	NaCl	CsCl	3,25	3,25	1,00	1	-0,35	267	
26	То же	RbCl	3,25	2,35	1,39	2	0,24	532	
27	»	TlCl	3,25	3,25	1,00	1	1,47	535	
28	»	BaCl ₂	3,25	3,40	0,95	1	0,00	420	
29	»	SrCl ₂	3,25	3,25	1,00	1	-0,46	533	
30	»	CaCl ₂	3,25	3,25	1,00	1	-2,25	188	
31	»	CdCl ₂	3,25	3,25	1,00	1	-6,36	228	
32	»	MnCl ₂	3,25	2,35	1,39	2	-3,50	515	
33	»	MgCl ₂	3,25	3,25	1,00	1	-8,74	498	
34	»	ZnCl ₂	3,25	7,40	0,44	5	-29,30	535	
35	»	NiCl ₂	3,25	7,40	0,44	5	-52,90	531	
36	»	ZrCl ₄	3,25	0,16	21,25		0,75	538	
37	»	Na ₂ CO ₃	3,25	2,35	1,39	2	1,68	735	
38	»	NaF	3,25	3,00	1,09	1	0,83	743	
39	»	Na ₂ SO ₄	3,25	3,00	1,09	1	0,83	750	
40	»	Na ₄ P ₂ O ₇	3,25	3,40	0,95	1	0,00	749	
41	»	CuCl	3,25	4,00	0,85	4	-2,08	292	
42	»	SnCl ₂	3,25	4,00	0,85	4	-3,82	533	
43	»	PbCl ₂	3,25	4,00	0,85	4	-2,08	531	
44	KF	LiF	3,00	3,80	0,79	4	-4,37		23
45	То же	BaF ₂	3,00	3,20	0,94	1	-4,61	129	
46	»	LaF ₃	3,00	3,20	0,94	1	-16,65	274	
47	»	ThF ₄	3,00	3,20	0,94	1	-26,36	388	
48	»	KCl	3,00	3,08	0,97	1	0,00	649	
49	»	KBr	3,00	2,85	1,05	1	0,41	633	
50	KF	KJ	3,00	3,08	0,97	1	0,86	670	
51	То же	KVO ₃	3,00	3,08	0,97	1	-0,74	675	
52	KCl	AgCl	2,95	2,90	1,00	1	0,00	26	
53	То же	LiCl	2,95	2,90	1,00	1	-0,88	347	
54	»	CuCl	2,95	2,40	1,39	2	-4,25	285	
55	»	CdCl ₂	2,95	2,40	1,39	2	-14,58	224	
56	»	MnCl ₂	2,95	2,90	1,00	1	-6,50	353	
57	»	MgCl ₂	2,95	2,10	1,39	1	-14,58	349	
58	»	ZnCl ₂	2,95	5,45	0,53	5	-33,40	371	
59	»	K ₂ Cr ₂ O ₇	2,95	2,40	1,39	2	3,95	649	
60	»	K ₂ CrO ₄	2,95	2,40	1,39	2	1,69	648	
61	»	K ₄ P ₂ O ₇	2,95	2,90	1,00	1	4,67	658	
62	»	K ₂ SO ₄	2,95	2,10	1,39	2	3,88	658	

(продолжение табл. 1)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
63	KBr	LiBr	3,03	3,60	0,85	4	-2,90	332	
64	KNO ₃	LiNO ₃	2,32	2,10	1,10	1	-1,01	401	
65	То же	AgNO ₃	2,32	2,35	1,00	1	-4,74	51	
66	»	Ba(NO ₃) ₂	2,32	1,55	1,49	2	0,00	135	
67	»	Pb(NO ₃) ₂	2,32	2,35	1,00	1	-4,74	417	
68	»	Sr(NO ₃) ₂	2,32	1,55	1,49	2	0,74	419	
69	»	Ca(NO ₃) ₂	2,32	2,35	1,00	1	-4,23	197	
70	»	K ₂ Cr ₂ O ₇	2,32	1,55	1,49	2	2,02	669	
71	KCNS	KCl	3,50	3,50	1,00	1	1,20	639	
72	То же	KBr	3,50	»	1,00	1	1,20	631	
73	»	KJ	3,50	»	1,00	1	1,20	640	
74	»	NaCNS	3,50	2,54	1,38	2	0,63	340	
75	RbF	LiF	2,88	3,05	0,95	1	-3,10		22
76	То же	NaF	2,88	3,10	0,90	1	-2,10		22
77	RbCl	LiCl	2,85	2,10	1,35	2	-2,00	468	
78	RbCl	NaCl	2,85	2,12	1,35	2	1,30	532	
79	CsF	LiF	2,61	2,82	0,93	1	-3,20		24
80	То же	NaF	2,61	2,75	0,95	1	2,09		24
81	CsCl	LiCl	2,63	2,70	1,00	1	-5,50	264	
82	То же	RbCl	2,63	1,80	1,15	1	0,61	32	
83	AgCl	KCl	2,05	2,10	0,98	1	-1,66	26	
84	То же	PbCl ₂	2,05	2,40	0,98	1	4,17	31	
85	»	InCl ₃	2,05	2,25	0,91	1	2,86	25	
86	»	AgNO ₃	2,05	2,60	0,77	4	-0,92	585	
87	»	Ag ₂ SO ₄	2,05	1,85	1,11	1	1,60	587	
88	AgBr	RbBr	1,60	1,80	0,90	1	-2,07	16	
89	AgNO ₃	LiNO ₃	2,85	2,50	1,14	1	1,40	53	
90	То же	KNO ₃	2,85	2,90	1,00	1	0,00	51	
91	»	CsNO ₃	2,85	2,60	0,92	1	-0,90	50	
92	MgF ₂	BaF ₂	4,53	4,90	0,93	1	-0,46	130	
93	То же	KF	4,53	4,90	0,93	1	-10,76	380	
94	»	RbF	4,53	2,40	1,89	3	-2,48	506	
95	MgCl ₂	CaCl ₂	7,40	7,40	1,00	1	-9,89	184	
96	То же	SrCl ₂	7,40	7,40	1,00	1	-11,15	504	
97	»	BaCl ₂	7,40	7,40	1,00	1	-8,88	117	
98	»	NaCl	7,40	3,60	2,05	3	-1,50	498	
99	»	KCl	7,40	3,60	2,05	3	-3,50	349	
100	»	RbCl	7,40	3,60	2,05	3	-4,69	502	
101	»	CsCl	7,40	3,60	2,05	3	-6,37	266	
102	BaF ₂	MgF ₂	1,42	1,50	0,95	1	0,78	130	
103	То же	LiF	1,42	0,70	2,03	3	1,38	129	
104	»	NaF	1,42	0,70	2,03	3	2,67	128	
105	»	KF	1,42	0,70	2,03	3	4,00	132	
106	»	RbF	1,42	0,70	2,03	3	4,14	133	
107	»	BaCl ₂	1,42	1,50	0,95	1	-2,12	595	
108	»	Ba ₃ (PO ₄) ₂	1,42	1,50	0,95	1	-7,66	600	

В случае неразличимых ионов

$$\alpha = \alpha_{10}/n_3 \quad (28)$$

а в случае различимых ионов

$$\alpha = \alpha_{10}/(n_3 + n_4). \quad (29)$$

Величина K в уравнении (26) есть постоянная величина, пропорциональная $\omega\beta_1$. Для неразличимых анионов коэффициент пропорциональности равен $1/kn_3$, а для различимых анионов $1/k(n_3 + n_4)$. Для более строгих расчетов вместо уравнения (26) должно быть использовано (30)

$$Y = \alpha_{10} - \frac{\alpha}{k} \beta_1 X \quad (30)$$

где величина X определяется вторым уравнением (27), а Y — уравнениями, приведенными ниже:

$$Y = \frac{n_1 \ln \frac{n_1 x_1}{n_1 x_1 + n_3 x_2}}{\ln \frac{T}{T_{10}}} \quad (31)$$

для не различимых анионов,

$$Y = \frac{n_1 \ln \frac{n_1 x_1}{n_1 x_1 + n_3 x_2} + n_2 \ln \frac{n_2 x_1}{n_2 x_1 + n_4 x_2}}{\ln \frac{T}{T_{10}}} \quad (32)$$

для различимых анионов.

Заметим, что для неразличимых анионов при $n_1 = n_3$ уравнения (30) и (26) совпадают.

В табл. 1 приведены результаты наших расчетов по уравнению (26) для 108 двойных систем. За основное вещество принят первый компонент. Для расчета величины α_{10} использовались в основном калориметрические данные¹⁵⁻¹⁸. Для сульфата лития использовались калориметрические данные Воскресенской и Банашек¹⁹. Для KCNS значения α_{10} взяты из наших расчетов. Большой разброс в теплоте плавления $MgCl_2$ не позволяет выбрать определенного значения $\Delta S_{\text{пл}}$. Поэтому для этой соли величина α_{10} определена также из наших расчетов. Экспериментальные данные по диаграммам плавкости использовались в основном из справочника²⁰. В колонке 9 табл. 1 указаны страницы этого справочника. Другие использованные источники²¹⁻²⁶ указаны в колонке 10.

За исключением систем 10—14 (номер в табл. 1) для всех других систем $\beta_1 = \text{const}$. Для систем 10—14 $\beta_1 = 2/(2+x_2)^2 \approx 0,5 \approx \text{const}$. Поэтому в координатах уравнения (26) экспериментальные данные по диаграммам плавкости должны давать прямую, из параметров которой определяются величины α и K . Действительно, в подавляющем большинстве случаев экспериментальные данные в координатах уравнения (26) дают прямые. На рис. 1 показано соответствие уравнений (26) и (30) экспериментальным данным для некоторых систем.

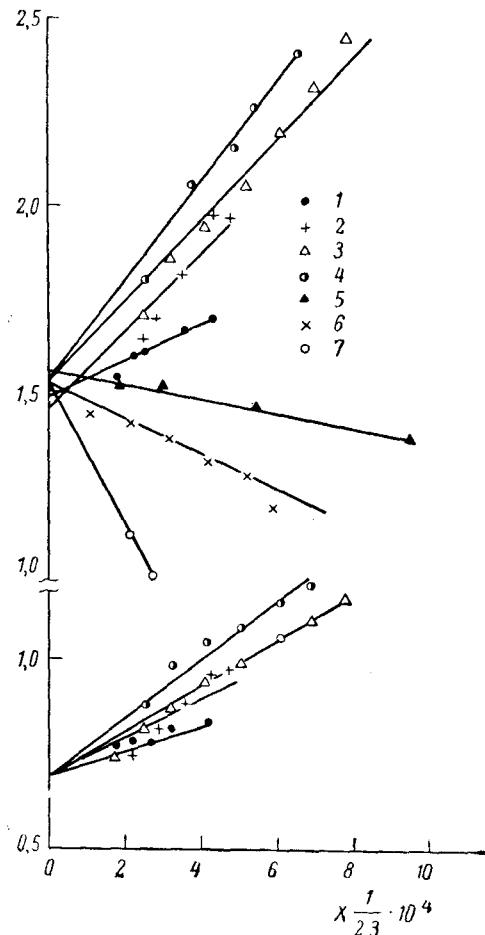


Рис. 1. Соответствие уравнений (26) и (30) экспериментальным данным для BaF_2 с примесями LiF (1), NaF (2), KF (3), RbF (4), MgF_2 (5), $BaCl_2$ (6), $Ba_3(PO_4)_2$ (7)

В табл. 1 приведены значения ω , которые находились по формуле

$$\omega = \frac{n_3}{\beta_1} kK \quad (33)$$

Для системы 9 $n_3=2$; для всех других систем $n_3=1$. Для системы 9 $\beta_1=2$; для систем 10—14 $\beta_1=0,5$; для всех других систем $\beta_1=1$.

Из данных табл. 1 мы видим, что можно выделить пять групп систем. В колонке 7 отмечен номер группы системы.

В первой группе в среднем $\alpha_{10}/\alpha=1,02$, т. е. для первой группы значение величины α , полученное из диаграммы плавкости, соответствует значению, полученному из калориметрических данных. Это наблюдается для большинства систем (66 из 108). Для всех этих систем $n_3=1$. Поэтому указанное соответствие значения α калориметрическим данным говорит о том, что в этих системах общий ион неразличим.

Во второй группе систем в среднем $\alpha_{10}/\alpha=1,39$, что также близко к единице, и можно было бы и эти системы отнести к первой группе. Однако вряд ли такое отклонение от единицы можно объяснить ошибками опыта, поскольку это наблюдается для многих систем (19 из 108). По-видимому, здесь имеется какая-то «тонкая» особенность в энтропии смешения.

В третьей группе, в которую входят системы $MgF_2 - RbF$; $MgCl_2 - NaCl$, KCl , $RbCl$, $CsCl$; $BaF_2 - LiF$, NaF , KF , RbF (для всех этих систем $n_3=1$), $\alpha_{10}/\alpha=2$. Поэтому эти системы образуют растворы с различными анионами. Действительно, по уравнению (29) для систем с различимыми анионами $\alpha_{10}/\alpha=2$, что и соответствует эксперименту. На рис. 1 в нижней части рисунка приведены расчеты по уравнению (26) для BaF_2 с примесями LiF , NaF , KF и RbF . В верхней части рисунка приведены расчеты по уравнению (30) для BaF_2 с примесями LiF , NaF , KF , RbF и расчеты по уравнению (26) для BaF_2 с примесями MgF_2 , $BaCl_2$ и $Ba_3(PO_4)_2$. Мы видим, что после введения поправки на различимость анионов прямые для всех примесей идут в одну точку.

В четвертой группе в среднем $\alpha_{10}/\alpha=0,76$. К этой группе относится 9 систем. Можно показать, что заниженные значения отношения α_{10}/α по сравнению с единицей могут быть объяснены образованием ограниченных твердых растворов, но этим можно объяснить только небольшие уклонения от единицы.

В пятой группе систем значение отношения α_{10}/α близко к 0,5. Это значение может быть объяснено образованием в расплаве димеров примеси. Эта группа содержит всего три системы.

Особняком стоит система $NaCl - ZrCl_4$, для которой отношение α_{10}/α имеет аномально большое значение.

ТАБЛИЦА 2

Результаты расчета по уравнению (30) для некоторых систем

№ № пп	Основное вещество	Примесь	α_{10} из данных табл. 1	α_{10} по уравнению (30)	ω (ккал)
1	BaF_2	LiF	1,42	1,50	2,30
2	То же	NaF	1,42	1,50	5,52
3	»	KF	1,42	1,50	6,16
4	»	RbF	1,42	1,50	6,72
5	$MgCl_2$	$NaCl$	7,40	7,40	-3,36
6	То же	KCl	7,40	7,40	-5,52
7	»	$RbCl$	7,40	7,40	-9,43
8	»	$CsCl$	7,40	7,40	-14,54
9	MgF_2	RbF	4,53	4,90	-6,67

ТАБЛИЦА 3

Экспериментальные значения величины ϕ для некоторых систем

№№ пп	Система	Темпера- тура, °C	Метод измерения	ϕ (ккал)	Ссылки на литера- туру
1	AgCl—LiCl	500	э. д. с.	2,16	32,8,33
	То же	600	То же	2,14	32,8,33
		900	»	0,75—1,10	34
2	AgCl—NaCl	800	»	—1,00—1,20	35
3	AgCl—KCl	500	»	1,92	30
4	AgBr—LiBr	550	»	1,86	30
	То же	600	»	1,82	30
		550	»	0,96	30
5	AgBr—NaBr	550	»	0,94	30
	То же	600	»	—1,56	30
6	AgBr—KBr	500	»	—1,58	30
	То же	550	»	—1,60	30
		600	»	—2,54	30
7	AgBr—RbBr	500	»	—2,58	30
	То же	550	»	—2,62	36
		600	»	0,42	37
8	AgNO ₃ —LiNO ₃	209,6	Криоскопия	0,65	38
	То же	350	Калориметрия	1,06	37
9	AgNO ₃ —NaNO ₃	320	э. д. с.	0,59	36
	То же	350	Калориметрия	—0,92	37
10	AgNO ₃ —KNO ₃	209,6	Криоскопия	—0,45	36
	То же	350	Калориметрия	—1,08	37
11	AgNO ₃ —RbNO ₃	209,6	Криоскопия	—1,20	36
	То же	350	Калориметрия	1,38	36
12	AgNO ₃ —CsNO ₃	209,6	Криоскопия	1,79	23
13	AgNO ₃ —TlNO ₃	209,6	То же	—1,20	23
14	LiF—KF	775	»	—0,9—1,0	23
15	LiCl—KCl	775	»	—0,8	39
16	LiBr—KBr	775	»	—0,46	39
17	LiNO ₃ —NaNO ₃	345	Калориметрия	—1,76	39
18	LiNO ₃ —KNO ₃	345	То же	—2,47	39
19	LiNO ₃ —RbNO ₃	345	»	—3,00	39
20	LiNO ₃ —CsNO ₃	450	»	—0,41	39
21	NaNO ₃ —KNO ₃	345—450	»	—0,74	39
22	NaNO ₃ —RbNO ₃	345	»	—0,06	39
23	NaNO ₃ —CsNO ₃	450	»	—0,06	39
24	KNO ₃ —RbNO ₃	345	»	—0,09	39
25	KNO ₃ —CsNO ₃	450	»	0,02	40
26	RbNO ₃ —CsNO ₃	450	»	—2,40	40
27	Li ₂ CO ₃ —CaCO ₃	20—110	Измерение	—5,50	40
28	Na ₂ CO ₃ —CaCO ₃	20—110	давления	—11,50	41
29	K ₂ CO ₃ —CaCO ₃	650	CO ₂	+0,5	41
30	K ₂ CrO ₄ —K ₂ Cr ₂ O ₇	450	Метод не указан	+0,3	42
31	Na ₂ CrO ₄ —Na ₂ Cr ₂ O ₇	25	То же	+4,20	43
32	NaCl—KCl	50	Калориметрия	+0,85	8,44
33	KCl—RbCl	500	То же	—2,40	8,44
34	PbCl ₂ —ZnCl ₂	600	э. д. с.	—2,80	8,45
	То же	400	То же	0,80	8,45
35	PbBr ₂ —ZnBr ₂	450	»	0,50	8,45
	То же	500	»	0,30	8,46
		550	»	—12,40	8,46
36	KCl—PbCl ₂	600	»	—12,40	8,47,48
	То же	650	»	—11,80	8,47,48
37	KCl—MgCl ₂	750	»	—13,40	8,47,48
	То же	850	»	—13,60	8,47,48
		950	»	—14,30	49
			»	2,25	41
38	AgCl—AgBr	500	Метод не указан	+0,15	43
39	LiCl—LiBr	800	Калориметрия	0,93	41
40	KCl—KBr	50	Метод не указан	0,53	43
	То же	800	Калориметрия	4,32	41
41	NaCl—NaBr	50	Метод не указан	0,35	50
	То же	800	Калориметрия	1,05	51
42	CsCl—CsBr	25	То же	0,64	41
43	TlCl—TlBr	25	Метод не указан	—0,32	8,52
44	MgCl ₂ —MgBr ₂	800	э. д. с.	0,87	8,52
45	PbCl ₂ —PbBr ₂	450	То же	0,83	8,52
	То же	500	»	0,77	8,52
		550	»		

Для системы $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ расчет по уравнению (26) дает значение отношения a_{10}/a равным 2,28. Но для этой системы $n_3=2$, и если мы примем для химического потенциала уравнение (9), то теоретическое значение отношения a_{10}/a должно быть равно 2, что и соответствует эксперименту. Отметим, что наши расчеты подтверждают применимость ионной модели Темкина для системы $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, что ранее было показано Гrottеймом и Урнесом²⁷. Однако расчеты Гrottейма и Урнеса оспаривались Кордесом²⁸, который предлагает объяснение кристаллическим данным за счет комплексообразования, что, как мы видели, не является необходимым.

Поскольку в системах 98—101 и 103—106 анион является различимым, то величину ω нужно было бы вычислять не по формуле (33), а по формуле

$$\omega = \frac{n_3 + n_4}{\beta_1} kK. \quad (34)$$

Но вместо этого был проведен более точный расчет значений ω с использованием уравнения (30); данные приведены в табл. 2.

Обращаясь к данным табл. 1, мы видим, что в системах $\text{AC}_2 - \text{BC}$ проявляется различимость анионов, как это и требуется теоретическими соображениями, изложенными выше. Исключение составляет система $\text{MgF}_2 - \text{KF}$, в которой различимость анионов не проявляется. Напротив, в системах обратного типа $\text{AC} - \text{BC}_2$ различимость анионов (а в некоторых случаях и катионов) не проявляется. Возможность потери различимости анионов в таких системах указывалась выше. Таким образом, рассмотренный экспериментальный материал по диаграммам плавкости в основном подтверждает изложенные выше теоретические соображения о различимости анионов. Отметим, что положение о различимости анионов подтверждается и данными по кристаллизации из водных растворов²⁹.

3. СВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ВЗАИМООБМЕНА СО СВОИСТВАМИ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХ РАСТВОР

Величина ω отражает изменения в энергиях связи между ионами разных компонентов и зависит от индивидуальных свойств ионов (заряда, радиуса, строения электронной оболочки и т. д.). Отыскание зависимости величины ω от этих свойств составляет одну из важных задач теории ионных растворов.

Среди бинарных смесей расплавленных солей есть такие, которые ведут себя как регулярные, что впервые показано Гильдебрандом и Сальстромом в работе³⁰. В этой работе дано теоретическое обоснование соотношения (1), основанное на статистическом приеме, примененном ранее Гейтлером³¹ к растворам неэлектролитов. Среди исследованных Гильдебрандом с сотрудниками систем, свойствами регулярных растворов обладали бромиды щелочных металлов с бромидом серебра, а также галогениды свинца с галогенидами цинка. Исследование систем было проведено методом э. д. с., основанном на реакциях, протекающих между электродом и расплавом. Этим методом к настоящему времени получено наибольшее число экспериментальных данных по активности компонентов в расплавленных солях (см. табл. 3).

Чрезвычайно важными для термодинамики расплавленных солей являются данные по теплотам смешения. Клеппа с сотрудниками^{32, 33, 53} предприняли работы по калориметрическому определению теплот смешения нитратов металлов первой и второй групп Периодической системы, которые привели к очень интересным результатам.

Экспериментальные данные, полученные ими, показывают, что эти смеси являются регулярными растворами и имеют отрицательные теплоты смешения. Твердые растворы этих солей имеют положительные теплоты смешения. Авторы объясняют это тем, что в твердых растворах происходит потеря решеточной энергии за счет изменения расстояний между первыми ближайшими соседями, в расплаве же наиболее важными оказываются взаимодействия между вторыми ближайшими соседями. Из их работы³⁷ следует, что величина энергии взаимообмена для расплавов цитратов щелочных металлов может быть выражена эмпирическим соотношением

$$\omega = -E \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2, \quad (35)$$

где E — энергия кристаллической решетки смеси, а d_1 и d_2 — расстояния между центрами ионов в чистых первом и втором компонентах.

Выше рассмотрены расчеты на основе уравнения (20). Для этой же цели может быть использована обычная форма уравнения Шредера

$$\ln a_i = \alpha_{i0} \left(\frac{T_{i0}}{T} - 1 \right) \quad (36)$$

В работе²³ определена активность компонентов в системах $\text{LiF} - \text{KF}$, $\text{LiCl} - \text{KCl}$, $\text{LiBr} - \text{KBr}$ из данных диаграмм плавкости при помощи уравнения (36) с учетом теплоемкостей компонентов в жидкой и твердой фазе, и показано, что растворы этих солей имеют небольшие отклонения от регулярности.

В работах^{54, 55} с использованием уравнений

$$kT_1 \ln \gamma_1 = \omega x_2^2, \quad kT_2 \ln \gamma_1 = \omega x_2^2 \quad (37)$$

записанных для двух температур (T_1 и T_2), получено уравнение

$$\ln a_1(T_2) = \frac{T_1}{T_2} \ln a_1(T_1) + \frac{T_2 - T_1}{T_2} \ln x_1 \quad (38)$$

С помощью этого уравнения авторы сравнивали активность, вычисленную из данных диаграмм плавкости, с активностью при более высокой температуре, полученной методом э. д. с. Результаты сравнения удовлетворительны.

Синистри в работах^{36, 38, 56} предлагает использовать для определения величины ω уравнение

$$\frac{\Delta T}{1 - x_i} = f K_0 + b (1 - x_i) \quad (39)$$

где ΔT — понижение температуры плавления при добавлении примеси; K_0 — криоскопическая постоянная; f — число частиц, на которое диссоциирует растворенное вещество; b — постоянная величина. Уравнение (39) получено Хаазе⁵⁷, и в отличие от уравнения Вант-Гоффа⁵⁸

$$\frac{\Delta T}{1 - x_i} = f K_0 \quad (40)$$

применено для растворов умеренной концентрации. Согласно Синистри³⁸

$$\omega = -\frac{b}{f K_0} \quad (41)$$

Полученные Синистри, согласно уравнению (41), из криоскопических данных величины ω в ряде случаев имеют существенное расхождение с калориметрическими данными Клеппа. Отметим, что уравнение (39) может быть получено из (20) для растворов с равновалентными разнородными ионами для области малых концентраций.

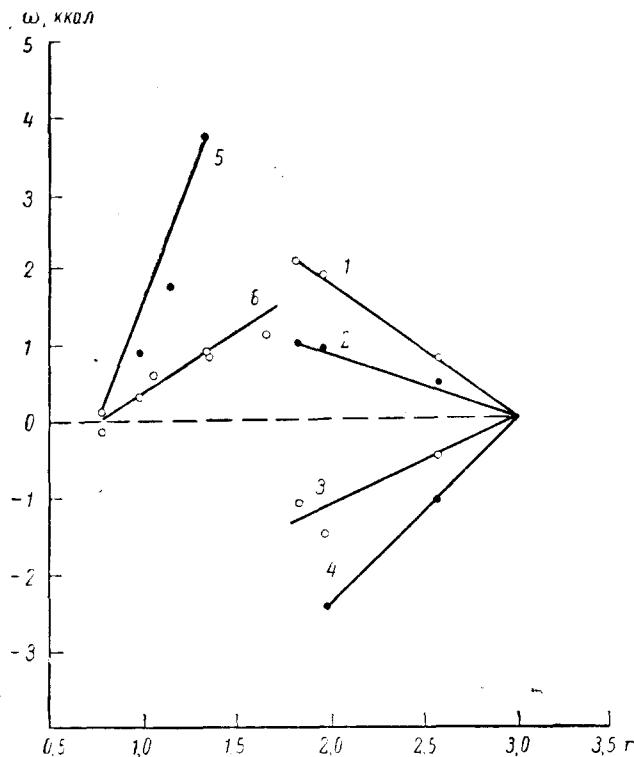


Рис. 2. Зависимость энергии взаимообмена в бинарных системах от радиуса общего иона: 1 — AgCl—LiCl; 2 — AgCl—NaCl; 3 — AgCl—KCl; 4 — AgCl—RoC (где C = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻); 5 — MeCl—Me₂SO₄; 6 — MeCl—MeBr (где Me = Li, Mg, Na, Tl, Ag, Pb, K, Cs)

Флуд, Форланд и Рольд⁴⁰ определили активность CaCO₃ в смесях CaCO₃ — Me₂CO₃ (Me — щелочной металл), измеряя количество углекислого газа, выделившегося при разложении смеси. Оказалось, что указанные смеси обнаруживают свойства регулярных растворов.

В табл. 3 приведены имеющиеся к настоящему времени экспериментальные значения величины ω для некоторых расплавленных солей с общим ионом. В этой таблице приведены также данные для твердых растворов (NaCl — NaBr, KCl — KBr, CsCl — CsBr и TlCl — TlBr). При сравнении данных таблиц 1 и 3 видно, что из двух значений величины ω , полученных по уравнению (26), одно удовлетворительно совпадает со значением из табл. 3 (системы LiF — KF, LiCl — KCl, KCl — AgCl, AgBr — LiBr, KCl — MgCl₂). В связи с этим следует отметить одно интересное обстоятельство. Величина ω , определенная в области кристаллизации первой соли, не совпадает с численным значением величины ω , определенной в области кристаллизации второй соли этой же системы (см. табл. 1). Однако в строгом соответствии с теорией регу-

лярных растворов эти величины должны иметь одинаковое значение. По-видимому, этот факт можно объяснить тем, что области кристаллизации первой и второй соли отличны друг от друга по своим свойствам. Последнее проявляется, в частности, в особенностях на кривых состав — свойство вблизи эвтектической температуры⁶⁵.

Как уже указывалось, величина ω зависит от индивидуальных свойств ионов. Используя имеющиеся данные, мы сделали попытку найти зависимость величины ω от размеров составляющих раствор катионов и анионов. На рис. 2 представлен график в координатах ω — радиус общего иона для семейств солей с общим ионом.

Из этого рисунка видно, что прямые для солей с общим анионом и с общим катионом сходятся в одной точке, т. е. при достижении анионом (для солей с общим анионом) и катионом (для солей с общим катионом) определенного размера растворы солей становятся идеальными. Оказалось также, что тангенс угла наклона прямых рис. 2 пропорционален разности радиусов необщих ионов раствора. Общим уравнением для семейств солей с общим ионом является уравнение

$$\omega = 31 \left(\frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} \right) \left(1 - \frac{r}{r_0} \right) \quad (42)$$

где r_1 и r_2 — радиусы необщих ионов солей первого и второго компонентов, r — радиус общего иона, а $r_0 = r$ при $\omega = 0$. Значение величины r_0 равно 3,06 для рассмотренного выше семейства солей с общим анионом и 0,78 — для семейства солей с общим катионом.

Величина ω в уравнении (42) выражена в ккал. Значения радиусов ионов здесь и в дальнейшем взяты для кристаллического состояния по Гольдшмидту⁶⁹ в ангстремах.

В табл. 4 приведены численные значения энергий кристаллических решеток солей, для растворов которых получено уравнение (42). E_1 и E_2 означают энергии кристаллических решеток солей первого и второго компонентов, взятых из справочника⁶⁹. Величина ΔE равна разности $E_1 - E_2$. Среднее значение ΔE для всех приведенных в табл. 4 солей равно 23,1, что является величиной одного порядка с постоянным коэффициентом в уравнении (42).

Семенченко⁶⁹ для характеристики свойств частиц (ионов, атомов, молекул) предложил использовать обобщенные моменты. Физический смысл обобщенного момента весьма прост — он дает величину силового заряда частиц. Для ионов обобщенный момент дает величину потенциала на поверхности иона, если считать ион сферой радиуса r .

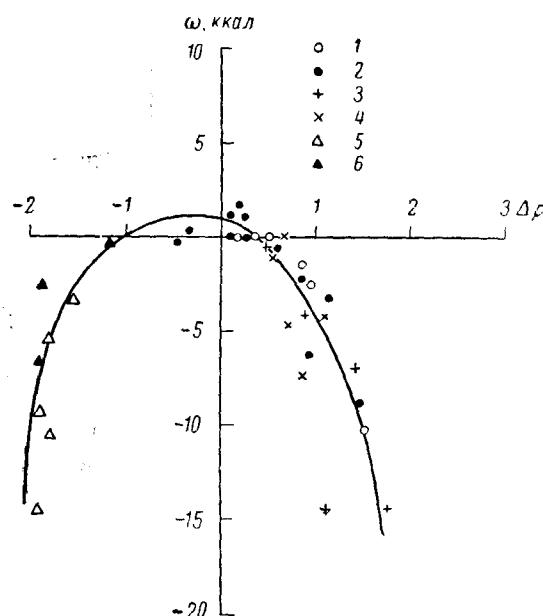


Рис. 3. Зависимость энергии взаимообмена от разности обобщенных моментов: 1 — NaF (примеси фторидов Ba, Sr, Ca, Cd, Mg); 2 — NaCl (примеси хлоридов Cs, Rb, Ba, Sr, Ca, Mn, Mg); 3 — KCl (примеси хлоридов Ag, Li, Cu, Mn, Mg); 4 — KNO₃ (примеси нитратов Ba, Sr, Ca); 5 — MgCl₂ (примеси хлоридов Cs, Rb, K, Na); 6 — MgF₂ (примеси фторидов Rb, Ba, Ca)

С помощью обобщенных моментов Семенченко обосновал общий подход к явлениям растворимости⁶⁸. Согласно его теории, чем меньше абсолютная разница между обобщенными моментами, тем лучше растворимы друг в друге вещества. Поэтому в координатах $\Delta\rho$ — растворимость ($\Delta\rho$ — разность обобщенных моментов растворителя и растворенного вещества) получается кривая с максимумом в нулевой точке.

ТАБЛИЦА 4
Энергии кристаллических решеток для некоторых солей

Система	E_1 (ккал)	E_2 (ккал)	ΔE (ккал)	Система	E_1 (ккал)	E_2 (ккал)	ΔE (ккал)
LiCl—LiBr	195,6	185,2	10,4	AgBr—LiBr	210,0	185,20	24,8
NaCl—NaBr	181,9	172,5	9,4	AgCl—NaCl	213,7	182,0	31,7
KCl—KBr	166,6	159,0	7,6	AgBr—NaBr	210,0	173,0	37,0
MgCl ₂ —MgBr ₂	592	568,5	11,6	AgCl—KCl	213,7	167	46,7
PbCl ₂ —PbBr ₂	524,7	511	6,8	AgBr—KBr	210,0	160	50,0
AgCl—LiCl	213,7	196,0	17,8				

Полученные нами данные по зависимости ω от $\Delta\rho$ (табл. 1) дают кривую, аналогичную кривой Семенченко (рис. 3). В этих расчетах за растворенное вещество принималась соль с меньшим содержанием в растворе. Обобщенный момент находился делением заряда иона на размер радиуса.

Зависимость величины ω от разности обобщенных моментов, показанная на рис. 3, относится к солям с общим анионом. Аналогичной зависимости для солей с общим катионом не наблюдается, по крайней мере, из данных табл. 1. Это представляется вполне естественным, поскольку характеристика энергетических свойств аниона с помощью обобщенного момента является весьма приближенной.

4. ПРЕДВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМООБМЕНА

Теоретически энергию взаимообмена можно вычислить, если известен способ вычисления энергии кристаллической решетки раствора. Наиболее просто энергия кристаллической решетки может быть подсчитана по формуле Борна⁶⁰

$$E = \frac{ANe^2z_1z_2}{d} \left(1 - \frac{1}{u} \right) \quad (43)$$

где A — постоянная Маделунга, N — число Авогадро, e — заряд электрона, z_1 и z_2 — отношение зарядов катиона и аниона к заряду электрона, u — величина, характеризующая силы отталкивания.

Рентгеноструктурные данные показывают, что среднее расстояние между противоположно заряженными ионами раствора в простейшем случае (закон Вегарда) изменяется согласно отношению

$$d = d_1x_1 + d_2x_2. \quad (44)$$

В работах^{2, 3, 4} подобное соотношение подставлялось в формулу Борна. Из этого следует, что энергия образования раствора, которую следует отождествлять с потенциальной энергией образования раствора, всегда положительна, что, конечно, не оправдывается действительностью.

В дальнейших работах расчет энергии раствора проводился более строго.

В работе⁵ избыточная энергия раствора ΔE представляется в виде суммы двух членов

$$\Delta E = \Delta E_{\text{л}} + \Delta E_{\text{п}}, \quad (45)$$

где $\Delta E_{\text{л}}$ — энергия взаимодействия одноименных ионов в ближайшем окружении произвольно взятого иона, $\Delta E_{\text{п}}$ — энергия поляризации анионов.

Величина $\Delta E_{\text{л}}$ вычисляется с помощью формулы Лондона

$$E_{\text{л}} = -\frac{P}{d^6} \quad (46)$$

где P — константа. В ионном растворе AC—BC (в теории рассматриваются растворы щелочных галогенидов) каждый катион практически окружен только анионами, а каждый анион — только катионами. Поэтому в ближайшем окружении какого-либо катиона нужно учесть энергию связи C—C, а в ближайшем окружении какого-либо аниона — энергию связей A—A, B—B и A—B. Энергия связей катионов мала по сравнению с энергией связи анионов. Поэтому при вычислении можно учитывать только энергию связей C—C. Расстояние C—C в чистых солях AC и BC будет равно $2^{0.5} d_{\text{AC}}$ и $2^{0.5} d_{\text{BC}}$, где d_{AC} и d_{BC} — расстояние A—C и B—C. В растворе это расстояние будет равно $(d_{\text{AC}}^2 + d_{\text{BC}}^2)^{0.5}$. Следовательно, энергия раствора, обусловленная лондонскими силами, равна

$$E_{\text{л}} = - \left[\frac{P_{\text{AA}}}{(2d_{\text{AC}}^2)^3} N_{\text{AA}} + \frac{P_{\text{BB}}}{(2d_{\text{BC}}^2)^3} N_{\text{BB}} + \frac{P_{\text{AB}}}{(d_{\text{AC}}^2 + d_{\text{BC}}^2)^3} N_{\text{AB}} \right], \quad (47)$$

где P_{AA} , P_{BB} , P_{AB} — константы уравнения (46) для соответствующих связей; N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} — число связей A—A, B—B, A—B в растворе. Для регулярного раствора

$$\begin{aligned} N_{\text{AA}} &= \frac{Z}{2} x_1^2 (N_1 + N_2); & N_{\text{BB}} &= \frac{Z}{2} x_2^2 (N_1 + N_2); \\ N_{\text{AB}} &= Z x_1 x_2 (N_1 + N_2), \end{aligned} \quad (48)$$

где Z — координационное число. Подставляя (48) в (47) и проводя простейшие преобразования, получаем

$$\Delta E_{\text{л}} = \omega_{\text{л}} x_1 x_2 (N_1 + N_2), \quad (49)$$

где

$$\omega_{\text{л}} = \frac{Z}{2} \left[\frac{P_{\text{AA}}}{(2d_{\text{AC}}^2)^3} + \frac{P_{\text{BB}}}{(2d_{\text{BC}}^2)^3} + \frac{2P_{\text{AB}}}{(d_{\text{AC}}^2 + d_{\text{BC}}^2)^3} \right]. \quad (50)$$

Если анион окружен катионами разного размера, то он поляризуется. Сила поля F_0 , действующая на анион, окруженный противоположно расположенным катионами A и B, равна

$$F_0 = e \left(\frac{1}{d_{\text{AC}}^2} - \frac{1}{d_{\text{BC}}^2} \right). \quad (51)$$

Энергия, обусловленная поляризацией анионов в растворе, равна

$$\Delta E_{\text{п}} = \frac{m F_0^2}{2} N_{\text{AB}}, \quad (52)$$

где m — поляризуемость аниона. Подставляя (51) в (52) и учитывая (48), получаем

$$\Delta E_{\text{п}} = \omega_{\text{п}} x_1 x_2 (N_1 + N_2), \quad (53)$$

где

$$\omega_{\text{п}} = \frac{Z}{2} \frac{me^2}{d_{\text{AC}}^2} \left(\frac{1}{d_{\text{AC}}^2} - \frac{1}{d_{\text{BC}}^2} \right)^2. \quad (54)$$

В работе Ламсдена⁵ учитывалась и поляризация аниона, вызванная вторым слоем катионов. В этом случае вместо (54) будем иметь

$$\omega_{\text{п}} = \left(\frac{4}{5} \right)^2 \frac{Z}{2} \frac{me^2}{d_{\text{AC}}^2} \left(\frac{1}{d_{\text{AC}}^2} - \frac{1}{d_{\text{BC}}^2} \right). \quad (55)$$

Учет поляризации вторым слоем не является точным вследствие неопределенности в заполнении второго слоя катионов, и им можно пренебречь.

Суммируя (49) и (53), получаем

$$\Delta E = (\omega_{\text{л}} + \omega_{\text{п}}) x_1 x_2 (N_1 + N_2). \quad (56)$$

Это уравнение можно использовать для предвычисления свойств реальных растворов. Константы P_{AA} , P_{BB} для щелочных галогенидов вычислены Мейером⁶¹. Для константы P_{AB} Ламден принимает

$$P_{\text{AB}}^2 = P_{\text{AA}} \cdot P_{\text{BB}}. \quad (57)$$

Величины m для анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- определены в работе Кордеса⁶². Они равны соответственно 0,462; 1,63; 2,29; 3,56 cm^3 . Параметры d_{AC} , d_{BC} равны расстояниям анион — катион в кристалле. Полученные Ламденом значения ω для некоторых систем приведены в табл. 5. В работе Ламсдена⁵ произведено сравнение экспериментальных кривых ликвидуса с рассчитанными на основе теоретических значений ω . Расчетные данные в общем соответствуют экспериментальным. Следует отметить, однако, что одна ветвь кривой ликвидуса хорошо совпадает с экспериментальной, а другая, как правило, отклоняется. Это также свидетельствует о том, что значения ω для разных компонентов в одной бинарной системе с простой эвтектикой различны.

Для предвычисления свободной избыточной энергии можно использовать также теорию Васастьерна⁶, предложенную для твердых растворов ионных солей. Согласно этой теории, избыточная энергия смешения и энтропия смешения определяются выражениями

$$\Delta E = \frac{4e^2}{d} \left(\frac{\Delta d}{d} \right) x_1 \cdot x_2 (N_1 + N_2) \left\{ \frac{\theta_1}{8} [1 + \sigma(1 - 4x_2)] + \right. \\ \left. + \frac{\theta_2}{8} [1 + \sigma(1 - 4x_1)] + \frac{1}{2} (1 + \sigma) \right\}; \quad (58)$$

$$\Delta S = -k(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) - k(\kappa \ln \kappa + \lambda \ln \lambda + \mu \ln \mu + \nu \ln \nu). \quad (59)$$

В этих выражениях

$$\theta_i = \frac{\frac{3 + 4Tv}{\epsilon A e^2}}{6d_i^4 - Tv}; \quad \kappa = \frac{x_1}{x_1 - x_2 \sigma}; \\ \lambda = x_1 x_2 (1 + \sigma); \quad \mu = \frac{x_1 x_2}{x_2 - x_1 \sigma}; \quad \nu = \frac{x_2}{x_2 - x_1 \sigma}, \quad (60)$$

$$\lambda = x_1 x_2 (1 + \sigma); \quad \mu = \frac{x_1 x_2}{x_2 - x_1 \sigma}; \quad \nu = \frac{x_2}{x_2 - x_1 \sigma},$$

ТАБЛИЦА 5

Сравнение величин ω , полученных по Ламсдену и по Васастьериу, со значениями, полученными из данных диаграмм плавкости по уравнениям (26) и (30)

№ № пп	Система	ω (ккал) по Ламсдену	ω (ккал) по Васастьериу	По уравнениям (26) и (33)		
				ω_1 (ккал)	ω_2 (ккал)	ω_c (ккал)
1	LiF—NaF	-1,60	+0,96	-0,24	-2,35	-1,30
2	LiF—KF	-4,20	+3,10	-4,57	-4,37	-2,97
3	LiF—RBF	-4,50	—	-3,10	-4,00	-3,55
4	LiF—CsF	-4,70	—	-2,30	-3,20	-2,75
5	NaF—KF	-0,40	+0,85	—	—	—
6	NaF—RbF	-0,10	—	-2,00	-2,10	-2,05
7	NaF—CsF	+0,90	—	-0,70	+2,09	+0,70
8	LiCl—NaCl	-1,10	+0,99	—	—	—
9	LiCl—KCl	-4,00	+2,20	-1,70	-0,88	-1,30
10	LiCl—RbCl	-4,60	—	-2,00	-2,00	-2,00
11	LiCl—CsCl	-5,90	+4,60	-3,30	-5,50	-4,40
12	NaCl—KCl	-0,80	+0,25	—	—	—
13	NaCl—RbCl	-1,10	+0,83	+0,24	+1,30	+0,77
14	NaCl—CsCl	-4,70	+1,40	-0,35	-1,06	-0,70
15	KCl—CsCl	-0,10	—	—	—	—
16	LiBr—KBr	-3,40	—	-1,70	-2,90	-2,30
17	LiBr—CsBr	-5,90	+2,70	—	—	—
18	LiJ—NaJ	-0,90	+0,89	—	—	—
19	LiJ—CsJ	-5,90	+2,84	—	—	—
20	NaJ—CsJ	-2,10	+1,22	—	—	—
21	LiNO ₃ —KNO ₃	-1,90	—	-0,80	-1,01	-0,90

где σ степень ближнего порядка, определяемая соотношениями

$$\sigma = \frac{1 - 2x_1 \cdot x_2 l - \sqrt{1 - 4x_1 x_2 l}}{2x_1 \cdot x_2 l};$$

$$l = 1 - \exp \left\{ \frac{Ae^2}{d} \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 \frac{\theta_1 (1 - 4x_2) + \theta_2 (1 - 4x_1) + 4}{8kT} \right\}, \quad (61)$$

а $\Delta d = d_1 - d_2$, v — коэффициент термического расширения, ε — коэффициент сжимаемости. Величина d в уравнении (58) означает расстояние между катионом и анионом, которая может быть вычислена по правилу Вегарда. Величина d_i означает расстояние между катионом и анионом в соответствующей чистой соли.

В работах Гови^{51, 52, 63} теория Васастьерина используется для предвычисления свободной энергии твердых растворов, что позволяет предсказать критическую температуру расслоения. К сожалению, эти расчетные данные не имеют прямого экспериментального подтверждения. Температуры смешения, вычисленные по уравнению (58) для твердых растворов, как это следует из работ^{42, 51, 52, 63}, достаточно хорошо согласуются с экспериментом.

Теория Васастьерина может быть применена и к расплавам солей. Это сделано в работе⁶⁴ для солей AgBr—LiBr, AgBr—NaBr, AgCl—NaCl и AgBr—AgCl. Избыточная энергия смешения, полученная из экспериментальных данных, в общем соответствует расчетной.

Нами был проведен расчет некоторых систем по уравнению (58). В этом расчете были использованы значения d из работы⁶⁶, а значе-

ния ϵ и v — из работы⁶⁷. Расчет проводили для состава $x_1=x_2=0,5$. Величину ω находили по соотношению $\omega = \frac{1}{x_1 \cdot x_2} \cdot \Delta E = 4\Delta E$. Следует отметить, что в соответствии с формулой (57) величина ω должна зависеть от состава раствора. Однако для грубого сопоставления с экспериментом ее можно принять постоянной.

Результаты расчета также приведены в табл. 5. В этой же таблице для сравнения приведены значения величины ω_1 , которая относится к кристаллизации соли первого компонента, и величины ω_2 , которая относится к области кристаллизации соли второго компонента. Значения этих величин взяты из табл. 1, т. е. рассчитаны по уравнениям (26) и (33). Величина ω_c означает среднее из ω_1 и ω_2 . Из сравнения данных табл. 5 видно, что теория Ламсдена в общем согласуется с данными, полученными из диаграмм плавкости. Однако в некоторых случаях наблюдаются существенные расхождения. Так, в системе $\text{NaF}-\text{CsF}$ $\omega_1 < 0$, $\omega_2 > 0$, а по Ламсдену $\omega > 0$. Для системы $\text{NaCl}-\text{RbCl}$ ω_1 и ω_2 положительны, а по Ламсдену $\omega < 0$. В других случаях значение ω , вычисленное по Ламсдену, близко к значению ω_c . Применение же теории Васастьерна не приводит к удовлетворительным результатам.

* * *

Приведенные в данной работе результаты свидетельствуют о применимости теории регулярных растворов к расплавленным солям. Составленная в настоящей работе сводка данных по энергии взаимообмена является, по-видимому, более полной по сравнению с ранее приведенными^{41, 54}. Из данных табл. 3 видно, что если $\omega > 0$, то при повышении температуры абсолютное значение ω уменьшается, а если $\omega < 0$, то при повышении температуры абсолютное значение ω увеличивается. Однако эти изменения малы и, в общем, допущение о независимости величины ω от температуры, сделанное в расчетах по уравнениям (26) и (30), оправдано. Поэтому эти уравнения могут применяться при интерпретации экспериментальных данных по диаграммам плавкости. Далее, анализ кривых плавкости в системах с простой эвтектикой, как мы видели выше, может дать сведения об энтропии смешения растворов ионных солей.

Выше указывалось, что теория Ламсдена согласуется с экспериментом. Однако выводы этой теории могут быть применены пока лишь к растворам солей с одновалентными ионами. Для приближенной оценки в растворах солей с разноименными катионами (с общим анионом) может быть использована зависимость этой величины от разности обобщенных моментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, ЖФХ, **20**, 1149 (1946).
2. H. G. Grimm, H. F. Herzfeld, Ztschr. Phys., **16**, 77 (1923).
3. H. F. Herzfeld, Там же, **16**, 84 (1923).
4. V. Tobolsky, J. Chem. Phys., **10**, 187 (1942).
5. D. Lumsden, Disc. Faraday Soc., **32**, 138 (1961).
6. J. A. Vasastjerna, Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math., **14**, 3 (1948); **14**, 71 (1948); **15**, 3 (1949).
7. М. Темкин, ЖФХ, **20**, 105 (1946).
8. В. А. Кожеуров, Термодинамика металлургических шлаков. Металлургиздат, Свердловск, 1957.
9. H. Flood, T. Förlund, K. Grjotheim, Ztschr. anorg. Chem., **276**, 289 (1954).
10. T. Förlund, J. Phys. Chem., **59**, 152 (1955).
11. А. Н. Киргинцев, Изв. Сиб. отд. АН СССР, **1960**, № 11, 71.

12. P. Herasimenko, G. Sleight, J. Iron Steel Res. Instit., **166**, 169 (1950).
13. R. S. Bradley, Am. J. Sci., **260**, 374 (1962).
14. А. Н. Киргинцев, Изв. Сиб. отд. АН СССР, **1962**, № 12, 49.
15. Н. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
16. A. S. Dvorkin, M. A. Bredig, J. Phys. Chem., **64**, 269 (1960).
17. G. Darmois, G. Petit, Bull. Chim. France, **4**, 511 (1958).
18. G. I. Janz, C. Solomons, H. Garden, Chem. Rev., **58**, 461 (1950).
19. Н. К. Воскресенская, Е. И. Банашек, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, **25**, 150 (1954).
20. Справочник по плавкости солевых систем, Изд. АН СССР, М.—Л., т. I, 1961.
21. Е. П. Дергунов, ДАН, **58**, 1369 (1947).
22. А. Г. Бергман, Е. П. Дергунов, ДАН, **31**, 752 (1941).
23. E. Aukrust, B. Bjorgoe, H. Flood, T. Förland, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 762 (1960).
24. D. L. Deamore, J. S. Mashin, J. Phys. Chem., **64**, 824 (1960).
25. E. Kordes, G. Ziegler, H. Proeger, Ztschr. Electrochem., **58**, 168 (1954).
26. S. Cantor, J. Phys. Chem., **65**, 2108 (1961).
27. K. Grjotheim, Ztschr. Electrochem., **60**, 626 (1956).
28. E. Kordes, Там же, **60**, 629 (1956).
29. А. Н. Киргинцев, Изв. Сиб. отд. АН СССР, **1960**, № 8, 57.
30. J. Hildebrand, E. Salstrom, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4257 (1932).
31. W. Hietl, Ann. Phys., **80**, 630 (1926).
32. E. Salstrom, T. Few, T. Powell, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1848 (1936).
33. M. Panish, R. Newton, W. Grimes, F. Blankenship, J. Phys. Chem., **63**, 668 (1959).
34. M. Panish, F. Blankenship, W. Grimes, R. Newton, Там же, **62**, 1325 (1958).
35. K. Stern, Там же, **60**, 679 (1956).
36. C. Sinistry, Ricerca Sci. Rend., **A1**, 3, 331 (1961).
37. O. Kleppa, L. Hersh, J. Chem. Phys., **34**, 60 (1961).
38. C. Sinistry, Ricerca Sci. Rend., **A1**, I, 56 (1961).
39. O. Kleppa, L. Hersh, J. Chem. Phys., **34**, 351 (1961).
40. H. Flood, T. Förland, B. Roald, J. Am. Chem. Soc., **71**, 572 (1949).
41. H. Flood, Pure and Appl. Chem., **5**, 529 (1962).
42. W. Barret, W. Wallace, J. Am. Chem. Soc., **76**, 366 (1954).
43. V. Hovi, Acta Metallurgica, **4**, 362 (1956).
44. A. Wachter, J. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4655 (1930).
45. E. Salstrom, Там же, **55**, 1029 (1933).
46. J. Hildebrand, G. Ruhle, Там же, **49**, 722 (1927).
47. И. Л. Резников, ЖПХ, **23**, 897 (1950).
48. W. Treudwell, A. Cohen, Helv. Chim. Acta, **22**, 433 (1939).
49. J. Margulescu, D. Marcidan, Rev. de Chem., **3**, 47 (1958).
50. V. Hovi, Suomen Kem., **27**, 33 (1954).
51. V. Hovi, Acta Metallurgica, **4**, 362 (1956).
52. E. Salstrom, J. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4641 (1930).
53. O. Kleppa, J. Phys. Chem., **66**, 1668 (1962).
54. J. Margulescu, S. Sternberg, Ztschr. Phys. Chem. (Leipzig), **219**, 114 (1962).
55. J. Margulescu, S. Sternberg, Disc. Faraday Soc., **32**, 167 (1961).
56. C. Sinistry, Ztschr. Phys. Chem., **30**, 349 (1962).
57. R. Haaze, Naturforsch., **8a**, 380 (1953).
58. J. van't Hoff, Ztschr. Phys. Chem., **4**, 481 (1887).
59. B. K. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехиздат, М., 1957.
60. M. Born, A. Lande, Verhaude deut. Phys. Ges., **20**, 210 (1918).
61. J. Mayer, J. Chem. Phys., **1**, 270 (1933).
62. E. Kordes, Ztschr. Electrochem., **59**, 551 (1955).
63. V. Hovi, Acta Metallurgica, **6**, 254 (1958).
64. J. Margulescu, S. Sternberg, Rev. de Chim., **6**, 29 (1961).
65. И. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, А. А. Фирсанова, Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1957.
66. Levy, Argon, Bredig, Danford, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 762 (1960).
67. J. Bocris, N. Richard, Proc. Royal Soc., **241**, 44 (1957).
68. М. И. Шахпаронов, Введение в теорию молекулярных растворов, Гостехиздат, М., 1956.
69. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, М., 1962.