

УДК 541.8 : 542.61 : 541.115

ОЦЕНКА ТЕПЛОТ СМЕШЕНИЯ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПО ИОННЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

И. Т. Срывалин, О. А. Есин и В. Г. Корпачев

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Кулоновское взаимодействие	3
2. Учет других видов взаимодействия	7
3. Сопоставление с экспериментальными данными	12

ВВЕДЕНИЕ

Изучение законов, связывающих свойства растворов и составляющих их атомов,— центральная проблема теории растворов¹.

Низкотемпературным растворам, особенно растворам электролитов в воде и других растворителях, посвящено много работ и обзоров, касающихся решения этой проблемы. Весьма слабо освещен этот вопрос для солевых расплавов, имеющих не меньшее научное и прикладное значение². Эти системы и будут рассмотрены нами в дальнейшем. Здесь мы ограничимся лишь анализом методов расчета теплоты ΔH или энергии Q смешения бинарных растворов, предполагая², что они связаны соотношением³:

$$\Delta H = Q \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (1)$$

где: x_1 и x_2 — мольные доли компонентов.

1. Кулоновское взаимодействие

Остановимся только на растворах солей с общим ионом. Гримм и Герцфельд⁴, а затем Тобольский⁵ применили метод Борна для расчета энергии ионных решеток, чтобы найти теплоты смешения твердых растворов галоидных солей щелочных металлов. При этом предполагалось, что параметр решеток у смешанных кристаллов (a) аддитивно складывается из таковых для чистых солей (a_1 и a_2), т. е. подчиняется эмпирическому правилу Вегарда:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot x \quad (2)$$

Тогда применение простой формулы Борна приводит к следующему выражению для теплоты растворения:

$$\Delta H \cong -\frac{U}{2} \cdot \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \cdot x_1 \cdot x_2 = K_e \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (3)$$

где: U — энергия решетки одной из солей (или среднее значение для двух солей); d_1 и d_2 — сумма ионных радиусов первой и второй соли; K_e — энергия смешения.

Знак минус свидетельствует об эндотермичности процесса, что качественно согласуется с данными Делимарского и Маркова⁶, согласно которым у большинства твердых солевых бинарных растворов наблюдаются положительные отклонения от правила Рауля.

ТАБЛИЦА 1
Энергия смешения для твердых растворов некоторых солей

Система	Составляющие энергии взаимодействия		Энергия смешения		Ссылки на литературу
	K_e (Тобольский)	K_L (Ламсден)	$Q = K_e + K_L$	$Q_{\text{опытн.}}$	
KCl—RbCl	0,4	0,4	0,8	0,81	8,9
KCl—KBr	0,4	0,60	1,00	0,92	8,9
NaCl—NaBr	0,60	0,72	1,32	1,36	9,10
KBr—KI	1,00	0,40	1,40	1,56	8
NaBr—KBr	2,20	0,80	3,00	2,80	11
NaI—KI	2,00	0,60	2,60	2,50	11
NaCl—KCl	2,80	1,20	4,0	4,20	11,12
AgCl—LiCl	4,80	4,0	8,80	8,80	13
AgBr—LiBr	4,4	3,0	7,40	7,52	14
AgBr—NaBr	1,2	2,0	3,20	4,20	14
MgCl ₂ —LiCl	0	0	0	0	15
PbBr ₂ —ZnBr ₂ *	4,8	0	4,0	3,6	16
PbBr ₂ —PbCl ₂ *	0,4	0,4	0,8	-1,2	17
KBr—RbBr*	0,4	0,4	0,8	0,60	18
RbCl—RbBr*	0,4	0,4	0,8	0,8	18
KCl—KBr*	0,4	0,60	1,00	0,8	18
KCl—RbCl*	0,4	0,4	0,8	0,60	18

Что касается количественного согласия, то, как видно из табл. 1, вычисленная по формуле (3) энергия смешения $K_e = 4\Delta H$ значительно меньше экспериментально найденной ($Q_{\text{опытн.}}$).

Выражение (3) не применимо к расплавам, так как правило Вегарда для них несправедливо. Более подходящим здесь кажется допущение Форланда⁷, который предположил, что ионы являются жесткими шарами, и расстояния между разноименными соседями не изменяются при смешении жидких солей. Источником теплоты смешения служит, по его мнению, то обстоятельство, что энергия кулоновского отталкивания между ближайшими катионами (если анион общий) в растворе ($X^+—Z—Y^+$) отличается от полусуммы таковых для чистых солей ($X^+—Z—X^+$) и ($Y^+—Z—Y^+$). Пренебрегая влиянием последующих слоев, он получил для эквимолекулярного расплава

$$\Delta H \cong \frac{U}{4} \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \cdot x_1 \cdot x_2 = \frac{U}{4} \cdot \delta^2 \cdot x_1 \cdot x_2 = K_e'' \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4)$$

Сопоставление в общем сходных по виду выражений (3) и (4) показывает, что теплоты смешения у них отличаются знаком, а также тем, что ΔH для твердых растворов вдвое больше, чем для жидких. Опыт показывает, что в согласии с уравнением (4) в ряде случаев, а именно при смешении жидких галогенидов щелочных металлов (см. табл. 2 и 3) выделяется теплота ($Q_{\text{опытн.}} < 0$). Однако расчетные значения ($K_e'' = 4\Delta H$) энергии смешения в некоторых случаях сильно отличаются от экспериментальных. Для жидких солей с общим катионом сопоставление с данными^{19, 20} дает еще большие расхождения в величинах Q .

ТАБЛИЦА 2
Энергия смешения для жидких растворов галогенидов щелочных металлов

Система	Вклад отдельных эффектов в энергетику раствора				Энергия смешения вычислен. $Q = (K_P + K_L)$	$Q_{\text{опытн.}}^{35}$	Ссылки на литературу
	$-K_P$ (Ламеден)	K_L (Ламеден)	$-K_e'$ (Бландер)	$-K_e''$ (Форланд)			
LiF—NaF	1,8	0,2	0,6	1,0	-1,6		
LiF—KF	5,6	1,4	1,5	4,3	-4,2	-4,0 (-4,8)	21
LiF—RbF	7,3	2,8	2,0	5,9	-4,5	-4,2	
LiF—CsF	9,0	5,3	2,7	8,0	-3,7	-3,5	
NaF—KF	1,1	0,7	0,5	1,1	-0,4	-0,4	
NaF—RbF	1,8	1,7	1,2	2,0	-0,1	-0,2	
NaF—CsF	2,8	3,7	1,8	3,4	+0,9		
KF—RbF	0,1	0,2	0,1	0,15	+0,1		
KF—CsF	0,4	1,5	0,17	0,6	+1,1		
RbF—CsF	0,1	0,5	0,07	0,2	+0,4		
LiCl—NaCl	1,2	0,1	0,4	0,5	-1,1		
LiCl—KCl	4,4	0,4	1,2	2,4	-4,0	-3,5 (-4,0)	21
LiCl—RbCl	5,8	1,2	1,7	3,4	-4,6		
LiCl—CsCl	8,1	2,2	2,1	4,6	-5,9	-5,0	
NaCl—KCl	1,1	0,3	0,4	0,7	-0,8	-0,8	
NaCl—RbCl	1,8	0,7	1,0	1,0	-1,1		
NaCl—CsCl	3,2	1,5	1,6	2,0	-1,7		
KCl—RbCl	0,1	0,4	0,08	0,1	0,0		
KCl—CsCl	0,6	0,5	0,17	0,4	-0,1		
RbCl—CsCl	0,2	0,2	0,07	0,11	0		
LiBr—NaBr	1,0	0,0	0,35	0,46	-1,0		
LiBr—KBr	3,8	0,4	0,65	2,0	-3,4	-3,0 (-3,2)	21
LiBr—RbBr	5,3	0,9	0,85	2,9	-4,4		
LiBr—CsBr	7,7	1,8	1,4	3,9	-5,9		
NaBr—KBr	1,0	0,2	0,3	0,6	-0,8	0	
NaBr—RbBr	1,8	0,6	0,4	1,1	-1,2		
NaBr—CsBr	3,2	1,3	0,7	1,8	-1,9		
KBr—RbBr	0,1	0,1	0,1	0,008	0,0		
KBr—CsBr	0,6	0,5	0,25	0,35	-0,1		
RbBr—CsBr	0,2	0,2	0,1	0,4	0,0		
LiI—NaI	0,9	0,0	0,3	0,36	-0,9		
LiI—KI	3,5	0,3	0,5	1,6	-3,2		
LiI—RbI	5,0	0,6	0,6	2,3	-4,4		
LiI—CsI	7,1	1,2	0,9	3,2	-4,9		
NaI—KI	0,9	0,1	0,2	0,5	-0,8	-0,7	
NaI—RbI	1,7	0,4	0,3	0,9	-1,3		
NaI—CsI	3,0	0,9	0,5	1,5	-2,1		
KI—RbI	0,2	0,1	0,06	0,06	-0,1		
KI—CsI	0,6	0,3	0,2	0,3	-0,3		
RbI—CsI	0,2	0,1	0,06	0,1	-0,1		

ТАБЛИЦА 3

Энергия смешения для растворов жидких солей с общим катионом

Система	Составляющие энергии смешения		Энергия взаимообмена		Ссылки на литературу
	K_e'' (Форланд)	K_L (Ламеден)	$Q = K_e'' + K_L$	$Q_{\text{опытн.}}$	
NaCl—NaBr	-0,60	0,72	+0,12	0	22—24
NaCl—NaI	-2,40	1,60	-0,8	-0,8	25
KCl—KI	-1,60	1,20	-0,4	-0,8	25
KCl—KBr	-0,40	0,60	+0,2	0	22,24
RbCl—RbBr	-0,40	0,40	0		
AgCl—AgBr	-0,40	0,40	0	0	24
PbBr ₂ —PbCl ₂	-0,40	0,40	0	-1,2	17
KBr—KI	-1,00	0,4	-0,60		

Правда, Клеппа и Герч²⁶, измерившие теплоты смешения жидких нитратов щелочных металлов, нашли (см. табл. 4), что они удовлетворительно описываются приближением Форланда:

$$\Delta H \cong x_1 \cdot (1 - x_1) \cdot U \cdot \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 = x_1 \cdot x_2 \cdot U \cdot \delta^2 \quad (5)$$

Этого нельзя сказать о растворах нитратов серебра или таллия с нитратами щелочных металлов, для которых они²⁷ предлагают несколько иное полуэмпирическое выражение:

$$\Delta H = -x_1 \cdot x_2 (140 \cdot \delta^2 - U'' \cdot \delta) \quad (6)$$

ТАБЛИЦА 4

Сопоставление опытных и вычисленных для эквимолярных растворов значений энергий смешения жидких нитратов щелочных металлов

Расплавы	Вклад отдельных составляющих в энергию смешения			Энергия смешения		$Q_{\text{опытн.}}^{26}$
	K_P (Ламден)	K_L (Ламден)	K_e'' (Форланд)	$Q = K_P +$ $+ K_L + K_e''$	$Q = -140 \cdot \delta^2$ (Клеппа)	
$\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$	-0,44	0,03	-0,12	-0,53	-0,49	-0,464
$\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$	-1,74	0,08	-0,45	-1,81	-1,82	-1,76
$\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$	-2,26	0,20	-0,25	-2,31	-2,5	-2,47
$\text{LiNO}_3 - \text{CsNO}_3$	-2,94	0,40	-0,30	-2,84	-3,5	-3,0
$\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$	-0,39	0,04	-0,06	-0,41	-0,45	-0,41
$\text{NaNO}_3 - \text{RbNO}_3$	-0,75	0,09	-0,08	-0,74	-0,79	-0,75
$\text{NaNO}_3 - \text{CsNO}_3$	-1,03	0,25	-0,20	-0,98	-1,4	-1,04
$\text{KNO}_3 - \text{RbNO}_3$	-0,05	0,01	-0,02	-0,06	-0,05	-0,06
$\text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$	-0,15	0,02	-0,05	-0,18	-0,27	-0,1
$\text{RbNO}_3 - \text{CsNO}_3$	-0,05	0,01	-0,02	-0,06	-0,10	-0,014

ТАБЛИЦА 5

Энергия смешения жидких нитратов и бромидов щелочных металлов с солями серебра и таллия

Расплавы	Вклад отдельных составляющих в энергетику раствора, вычисленный по формулам				$Q = K_P +$ $+ K_L + K_e'' +$ $+ K_c$	$Q = -140 \delta^2 +$ $+ U'' \cdot \delta$	$Q_{\text{опытн.}}$	Ссылки на литературу
	(19) K_P	(17) K_L	(4) K_e''	(21) K_c				
$\text{LiNO}_3 - \text{AgNO}_3$	-0,72	0,46	-0,43	+1,50	+0,81	+0,79	+0,65	27
$\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$	-0,12	0,09	-0,03	+0,72	+0,66	+0,55	+0,59	27
$\text{KNO}_3 - \text{AgNO}_3$	-0,04	0	-0,02	-0,45	-0,51	-0,52	-0,45	27
$\text{RbNO}_3 - \text{AgNO}_3$	-0,12	0,01	-0,02	-0,85	-0,96	-1,08	-1,19	27
$\text{CsNO}_3 - \text{AgNO}_3$	-0,3	0,07	-0,05	-1,40	-1,43	-2,0		
$\text{LiBr} - \text{AgBr}$	-0,75	0,18	-0,15	+2,52	+1,80	+1,72	+1,88	14,28
$\text{NaBr} - \text{AgBr}$	-0,12	0,10	-0,03	+1,14	+1,09	+0,98	+1,05	14
$\text{KBr} - \text{AgBr}$	-0,05	0	-0,02	-0,72	-0,79	-0,78	-1,48	14
$\text{RbBr} - \text{AgBr}$	-0,15	0	-0,03	-1,35	-1,53	-1,58	-2,58	14
$\text{CsBr} - \text{AgBr}$	-0,33	0,08	-0,06	-2,18	-2,49	-2,79		
$\text{LiNO}_3 - \text{TINO}_3$	-2,5	0	-0,2	+1,92	-0,78	-0,71	-0,88	27
$\text{NaNO}_3 - \text{TINO}_3$	-0,65	0	-0,07	+1,07	+0,35	+0,30	+0,256	27
$\text{KNO}_3 - \text{TINO}_3$	-0,08	0	-0,04	+0,60	+0,48	+0,38	+0,44	27
$\text{RbNO}_3 - \text{TINO}_3$	-0,02	0,06	-0,07	+0,27	+0,23	+0,23	+0,232	27
$\text{CsNO}_3 - \text{TINO}_3$	0	0,10	-0,01	-0,18	-0,1	-0,15		

В нем первое слагаемое в скобках учитывает электростатическое взаимодействие (кулоновское отталкивание), а второе — наличие ковалентной составляющей в энергии решетки AgNO_3 и TiNO_3 .

Как показывает табл. 5, при соответствующем подборе параметра U'' (различного для AgNO_3 и TiNO_3) удается достичь удовлетворительного совпадения значений, вычисленных по формуле (6), с опытными данными.

Попытку уточнить уравнение Форланда сделал Бландер²⁹, приняв во внимание, что кулоновские силы являются дальнодействующими. Однако он ограничился решением только линейной задачи для разбавленного бинарного раствора солей с общим анионом.

Рассматривая линейный ряд n катионов растворителя (с расстоянием r друг от друга), в который вкраплены катионы другого сорта (с расстоянием между ними в $(1+\gamma)$ раз большим r), он находит следующее выражение для изменения энергии кулоновского отталкивания:

$$\Delta E = -\frac{e^2}{r} \left[2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n+\gamma} \cdot (-1)^n - (1+2\gamma) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n - \left(\frac{1-\gamma}{1+\gamma} \right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cdot (-1)^n \right] \quad (7)$$

где e — элементарный электрический заряд.

Во всех случаях ΔE получается отрицательной и примерно на 40% меньшей по абсолютной величине, чем вычисленная по формуле Форланда. Как видно из табл. 2 (K'), это не улучшает согласия с опытом.

2. Учет других видов взаимодействия

Авторы^{10, 30}, следуя Майеру и Борну^{31, 32}, воспользовались выражением для энергии решетки, учитывающим межмолекулярное взаимодействие:

$$-U = -\frac{\alpha}{r} - \frac{c}{r^6} + B(r) \quad (8)$$

которое включает соответственно кулоновское, ван-дер-ваальсовское и борновское (отталкивание) взаимодействия. Нулевой энергией и мультипольным взаимодействием они пренебрегали.

Если параметры решеток чистых компонентов и эквимолекулярного раствора обозначить r_1 , r_2 и $r_{1,2}$, то изменение кулоновской энергии составит:

$$\Delta U_{\text{кул}} = \frac{2\alpha \cdot e^2}{r_{1,2}} - \frac{\alpha \cdot e^2}{r_1} - \frac{\alpha \cdot e^2}{r_2} \quad (9)$$

где: α — константа Маделунга.

Полагая, что распределение по катионным и анионным узлам случайное⁴, Уоллес находит следующую связь между константами ван-дер-ваальсовского взаимодействия ($c_{i,j}$) солей и общей постоянной (c) для раствора:

$$c = N_1 \cdot N_2 \cdot c_{1,2} + N_1 \cdot N_4 \cdot c_{1,4} + N_2 \cdot N_3 \cdot c_{2,3} + \frac{1}{2} (N_1^2 \cdot c_{1,1} + N_2^2 \cdot c_{2,2} + N_3^2 \cdot c_{3,3} + N_4^2 \cdot c_{4,4} + 2N_1 \cdot N_3 \cdot c_{1,3} + 2N_2 \cdot N_4 \cdot c_{2,4}) \quad (10)$$

Здесь N_1 и N_3 ионные доли катионов 1 и 3, а N_2 и N_4 — анионов 2 и 4. Согласно^{31, 33} для галогенидов щелочных металлов

$$B(r) = b \cdot c_{i,j} \cdot e^{-\frac{r_i+r_j}{\rho}}$$

где r_i и r_j — радиусы ионов; $\rho = 0,345 \cdot 10^{-8}$ см; $b = 1 \cdot 10^{-12}$ эрг; для катионов $c_{i,j} = c_1 = 1,25$; для анионов $c_{i,j} = c_2 = 0,75$ и для частиц с противоположными зарядами $c_{i,j} = c_{1,2} = 1,0$.

Потенциал отталкивания $B(r_0)$ для твердых растворов был оценен с учетом взаимодействия центрального иона с z ближайшими соседями и z' ионами следующей координационной сферы:

$$B(r_0) = \beta_1 \cdot e^{-r_0/\rho} + \beta_2 \cdot e^{-ar_0/\rho} \quad (11)$$

где

$$\beta_1 = b \cdot z \cdot c_0 \cdot [N_1 \cdot N_2 \cdot e^{\frac{r_1+r_2}{\rho}} + N_1 \cdot N_4 \cdot e^{\frac{r_1+r_4}{\rho}} + N_2 \cdot N_3 \cdot e^{\frac{r_2+r_3}{\rho}}] \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \beta_2 = \frac{b \cdot z'}{2} [c_1 \cdot (N_1^2 \cdot e^{\frac{2r_1}{\rho}} + 2N_1 \cdot N_3 \cdot e^{\frac{r_1+r_3}{\rho}} + N_3^2 \cdot e^{\frac{2r_3}{\rho}}) + \\ + c_2 \cdot (N_2^2 \cdot e^{\frac{2r_2}{\rho}} + 2N_2 \cdot N_4 \cdot e^{\frac{r_2+r_4}{\rho}} + N_4^2 \cdot e^{\frac{2r_4}{\rho}})] \quad (13) \end{aligned}$$

c_0 — константа ван-дер-ваальсовых сил, учитывающая взаимодействие между разноименными ионами; c_1 — то же для межкатионного и c_2 — для межанионного взаимодействия.

Величина r_0 представляет собой равновесное расстояние между ближайшими соседями, в то время как $a \cdot r_0$ — до второго координационного слоя, а r_1 , r_2 и т. д. — характеристические параметры отдельных сортов ионов.

В уравнениях (11), (12), (13), взаимодействие между данной парой ионов в растворе принимается идентичным с таковым в чистых солях при соответствующих расстояниях.

ТАБЛИЦА 6

Параметры решеток твердых растворов щелочных галогенидов, постоянные отталкивания (β_1 и β_2) и ван-дер-ваальсовых сил (c) по Уоллесу¹⁰

Система	N_1 мольн. доля	$r_0 \cdot 10^8$ см (298° К)			$r_0 \cdot 10^8$ см (0° К)			$c \cdot 10^{60}$ эрз. см.	$\beta_1 \cdot 10^{12}$ эрз.	$\beta_2 \cdot 10^{12}$ эрз.
		опыт- ные дан- ные	по правилу смещения	откло- нен.	опыт- ные дан- ные	по правилу смещения	откло- нен.			
NaCl—NaBr	1,0	2,8144	—	—	2,79	—	—	180	5498	24880
	0,75	2,8588	2,8560	0,0028	2,837	2,831	0,006	201	6081	30170
	0,50	2,9017	2,8977	0,040	2,88	2,872	0,008	223	6664	35990
	0,25	2,9411	2,9393	0,038	2,919	2,913	0,006	247	7247	42340
	0,0	2,9809	—	—	2,954	—	—	271	7830	49230
KCl—KBr	1,0	3,1362	—	—	3,405	—	—	451	13380	30480
	0,75	3,176	3,176	0,000	3,454	3,446	0,006	488	14840	35840
	0,50	3,217	3,216	0,001	3,192	3,184	0,008	325	16300	41730
	0,25	3,257	3,256	0,001	3,229	3,224	0,005	564	17760	48240
	0,0	3,2952	—	—	3,263	—	—	604	19220	55240
KCl—RbCl	1,0	3,1362	—	—	3,405	—	—	451	13380	30480
	0,5	3,246	3,211	0,005	3,185	3,178	0,07	570	16590	34360
	0,0	3,286	—	—	3,251	—	—	692	19790	39060

В табл. 6 помещены экспериментально найденные значения параметров решетки твердых растворов бинарных систем $\text{NaCl}-\text{NaBr}$, $\text{KCl}-\text{KBr}$ и $\text{RbCl}-\text{KCl}$, а также вычисленные¹⁰ по уравнениям (11)–(13) постоянные отталкивания β и константы c ван-дер-ваальсовских сил. При этом равновесные расстояния r_0 в твердых растворах при 0°K были оценены с помощью соотношения Борна — Майера.

$$r_0 \left(\frac{dU(r_0)}{dr} \right) = \frac{3T}{N \cdot \epsilon} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (14)$$

где ϵ — сжимаемость.

Кроме того значения r_0 были рассчитаны по правилу аддитивности и оказались (см. табл. 6) весьма близкими к опытным.

Теплота смешения ΔH выражается через энергии решеток U_1 , U_2 и U чистых солей и твердого раствора:

$$\Delta H = U - x_1 \cdot U_1 - x_2 \cdot U_2 \quad (15)$$

По мнению Уоллеса, изменение $B(r)$ составляет примерно $2/3$ энергии смешения; изменение кулоновской энергии покрывает большую часть остатка, малый вклад дают силы Ван-дер-ваальса.

В табл. 7 приведены энергии решеток, значения отдельных составляющих и их вклад в теплоту смешения, рассчитанные³⁴ по уравнениям (8)–(15). Вычисленные значения ΔH сопоставлены с экспериментально найденными. Хотя рассчитанные нами величины и не слишком отличаются от сообщенных Уоллесом, удельный вес отдельных видов взаимодействия оказывается иным. Основным источником ΔH является изменение кулоновского взаимодействия, а не сил отталкивания. Оба вида энергии очень чувствительны к отклонению параметров решетки от аддитивных величин. В скобках даны значения, вычисленные в предположении применимости правила Вегарда. В этом случае удельный вес изменения борновского отталкивания возрастает примерно до $3/4$ от общего значения энергии смешения. Однако во всех системах наблюдаются положительные отклонения от правила Вегарда. Это приводит к относительному уменьшению энергии кулоновского взаимодействия и, следовательно, увеличению положительного вклада в теплоту смешения. Напротив, борновский потенциал при этом убывает, его вклад уменьшается и даже меняет знак на противоположный (при 0°K).

Интересно отметить, что результаты расчета мало зависят от того, будем ли мы пользоваться равновесными значениями параметров решетки или допустим применимость правила аддитивности. Однако это справедливо лишь в том случае, если учитывается не только кулоновское взаимодействие, но и потенциал отталкивания.

Сравнение с опытом указывает на систематическое превышение вычисленных значений ΔH . Учет лишь одного кулоновского взаимодействия при 298°K дает лучшее согласие с экспериментом, чего нельзя сказать о данных для 0°K .

Метод Уоллеса, по-видимому, не пригоден для жидких солей, так как в них отсутствует дальний порядок. Растворы расплавленных галогенидов щелочных металлов с общим анионом рассмотрены Ламсденом³⁵. Он полагает, что энергия смешения здесь обусловлена прежде всего асимметричностью электрического поля катионов различного сорта. Основной отрицательный вклад вносит, таким образом, энергия поляризации; положительным слагаемым служит приращение ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

ТАБЛИЦА 7

Сопоставление энергий решетки и теплот смещения, а также их составляющих для растворов солей, образующих смешанные кристаллы (ккал/моль)

Система	N ₁	Потенциал отталкивания $B(r_0)$				Кулоновская энергия $\frac{a \cdot e^2}{r_0}$				Межмолекулярное взаимодействие, $\frac{c}{r^6}$				Энергия решетки $-U$		Теплота смещения			
		298°К		0°К		298°К		0°К		298°К		0°К		298°К	0°К	298°К	0°К		
		абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абсолютн. значен.	по данным ^{9, 10}	298°К	0°К		
															расчетная ³⁴				
NaCl—NaBr	1,0 0,5 0,5 0	26,22 24,88 (25,18) 23,46	0,04 (0,34)	28,21 26,53 (27,20) 25,54	—0,331 (0,32)	200,7 194,7 (195,6) 189,5	0,4 (0,1)	202,5 196,2 (196,7) 191,3	0,7 (0,2)	5,23 5,37 (5,35) 5,54	0,015 (0,035)	5,52 5,64 (5,64) 5,86	0,05 (0,05)	179,71 175,19 (175,47) 171,58	179,81 175,31 (175,44) 171,62	0,34 (0,47)	0,54 (0,45)	0,45 (0,47)	0,42 (0,57)
KCl—KBr	1,0 0,5 0,5 0	22,90 22,07 (22,12) 20,71	0,27 (0,32)	25,08 23,74 (24,31) 22,83	—0,2 (0,36)	180,3 177,0 (177,4) 173,2	0,2 (0,1)	182,0 177,0 (177,4) 173,2	0,6 (0,2)	6,89 6,85 (6,84) 6,81	0 (0,01)	7,25 7,225 (7,20) 7,452	0,086 (0) (0,01)	164,29 160,48 (160,52) 157,68	164,47 160,48 (160,29) 157,52	0,23 (0,43)	0,45 (0,47)	0,47 (0,56)	0,49
KCl—RbCl	1,0 0,5 0,5 0	22,90 22,29 (22,67) 21,60	0,04 (0,42)	25,08 24,44 (24,95) 23,93	0 (0,50)	180,3 177,4 (177,8) 173,8	0,35 (0,1)	182,0 177,4 (177,8) 173,8	0,5 (0,1)	6,89 7,4 (7,39) 7,9	—0,005 (0,005)	7,25 7,92 (7,85) 8,46	—0,06 (0,01)	164,29 160,91 (160,22) 158,3	164,47 160,88 (160,7) 158,33	0,20 (0,57)	0,40 (0,39)	0,39 (0,44)	0,44 (0,61)

Изменением кулоновской энергии Ламсден пренебрегает, что вряд ли обосновано. Предложенный им метод расчета едва ли пригоден для растворов солей с общим катионом.

Неполярные лондоновские силы, действующие между ионами, дают составляющую энергии, обратно пропорциональную шестой степени расстояния. Силы являются короткодействующими, поэтому в смеси с общим анионом можно ограничиться взаимодействием между ближайшими катионами.

Исходя из простейших геометрических соотношений, Ламсден находит выражение для изменения энергии неполярного взаимодействия при смещении:

$$E_L = K_L \cdot \frac{x \cdot y}{x + y} \quad (16)$$

Здесь x и y — числа молей солей X^+Z^- и Y^+Z^- ; а величина K_L связана с постоянными $c_{i,j}$ соотношением:

$$K_L = 86,5 \cdot \left[\frac{c_{X,X}}{(2r_{X,Z}^2)^3} + \frac{c_{Y,Y}}{(2r_{Y,Z}^2)^3} - \frac{2 \sqrt{c_{X,X} \cdot c_{Y,Y}}}{(r_{X,Z}^2 + r_{Y,Z}^2)^3} \right] \quad (17)$$

Заметим, что значения E_L , вычисленные по формулам Уоллеса, получаются для тех же солей значительно меньше, чем по уравнению (17). Основной причиной этого является различное определение постоянной $c_{i,j}$ для смеси солей. В то время как Ламсден полагает, что $c_{X,Y}^2 = c_{X,X} \cdot c_{Y,Y}$, величина $c_{X,Y}$, найденная по формуле (10), мало отличается от средней арифметической.

Правило среднего геометрического, справедливое при определенных условиях для ряда простых смесей диэлектриков, не может быть безоговорочно применено для ионных растворов. Выведенная для этого случая формула (10) является более обоснованной.

Как известно, среднее геометрическое всегда меньше среднего арифметического или равно ему. Поэтому результаты расчетов по соотношениям (16) и (17) должны давать завышенные значения положительного вклада в теплоту смещения.

Учет асимметричности электрического поля в смесях с общим анионом приводит к следующему выражению для поляризационной энергии:

$$E_P = K_P \cdot \frac{x \cdot y}{x + y} \quad (18)$$

$$K_P = -1060 \cdot N \cdot \alpha \left(\frac{1}{r_{X,Z}^2} - \frac{1}{r_{Y,Z}^2} \right)^2 \quad (19)$$

В нем молярная поляризуемость $N\alpha$ выражена в cm^3 , а интерионные расстояния $r_{i,j}$ в ангстремах ($10^{-8} cm$).

В табл. 2 приведены значения постоянных K_L и K_P , вычисленные Ламсденом для смесей щелочных галогенидов с общим анионом. При этом межионные расстояния взяты у Викова³⁶, постоянные $c_{i,j}$ у Майера³², а данные по поляризуемостям — у Кордеса³⁷.

Согласно Ламсдену, полученные им величины согласуются с данными термического анализа для ряда двойных систем.

Ламсден, по-видимому, переоценивает величину вклада поляризации в энергию смещения. Едва ли можно переносить без оговорок линейную модель раствора на трехмерную.

Необходимо считаться и с возможной переоценкой роли лондоновского взаимодействия. Применение правила среднего геометрического для константы $c_{i,j}$ приводит, очевидно, к завышенным результатам. С другой стороны, учет неполярного взаимодействия, несмотря на его малую величину, очень важен, особенно в смесях с общим катионом. В ряде случаев лондоновские силы являются единственными, дающими положительный вклад в теплоту смешения.

Так как электронные оболочки ионов могут деформироваться и частично перекрывать друг друга, то значительная часть вклада в избыточную энергию смеси обуславливается не только отталкиванием одноименно заряженных частиц, но также изменением взаимодействия катиона с анионом. Среднее расстояние между ними определяется минимумом свободной энергии [см. уравнение (14)] и должно меняться при смешении.

Мы ограничимся приведенными формулами и не будем рассматривать тех, в которых энергии смешения связываются с макроскопическими характеристиками. Это относится, в частности, к уравнениям Шимои³⁸, где вместо ионных расстояний входят молекулярные объемы.

3. Сопоставление с экспериментальными данными

Для вычисления энергий смешения мы пользовались обычно значениями ионных радиусов, которые являлись компромиссными между рекомендованными различными авторами. Там, где было возможно, привлекались непосредственно измеренные межионные расстояния.

а. Твердые растворы

Для расчета энергии по методу Уоллеса необходимо иметь значения параметров решеток твердых растворов. Кроме того, применение указанного метода приводит к завышенным значениям ΔH (см. табл. 7). Поэтому нами была вычислена³⁴ энергия смешения с учетом электростатического взаимодействия по Тобольскому [формула (3)] и лондоновских сил по Ламсдену [формула (17)]. Сопоставление таким образом вычисленных величин Q с опытными (см. табл. 1) указывает на очень хорошее их согласие. Для шести бинарных систем, помеченных звездочкой, имеются лишь теплоты смешения жидких фаз. Значения Q в пяти случаях оказываются близкими к вычисленным для твердых растворов. Исключением является система $\text{PbBr}_2-\text{PbCl}_2$, для которой не совпадает даже знак теплового эффекта. Как указывают Делимарский и Марков⁶, данная система представляет редкое исключение среди твердых растворов. Наблюдаемые здесь отрицательные отклонения они⁶ объясняют образованием соединения PbClBr .

б. Расплавленные галогениды и нитраты щелочных металлов

К сожалению, для жидких растворов щелочных галогенидов отсутствуют калориметрические исследования теплот смешения; весьма скучны и электрометрические данные. При сравнении приходится ограничиваться результатами, полученными из диаграмм плавкости³⁵ и по упругостям паров^{25, 39}.

Табл. 2 содержит значения вкладов отдельных эффектов в энергию смешения солей с общим анионом, вычисленные по уравнениям (4), (7), (17) и (19). Величины Q , найденные по Ламсдену ($K_P + K_L$), неплохо согласуются с экспериментальными. Большие отклонения дает формула Форланда (4).

У солей с общим катионом основной вклад в величину Q вносит кулоновское взаимодействие, уменьшающее энергию системы, и дисперсионное, повышающее потенциал раствора. Как следует из табл. 3, эти вклады примерно одинаковы и компенсируют друг друга. В результате растворы характеризуются небольшими отклонениями от идеальных ($\Delta H \approx 0$). Результаты расчетов близки к имеющимся опытным данным (см. табл. 3).

В растворах солей с общим анионом наблюдаются (см. табл. 2) значительные отрицательные отклонения, связанные, главным образом, с поляризационным эффектом. Напротив, для солей с общим катионом роль этого эффекта невелика.

Прецизационные калориметрические исследования тепловых эффектов смешения жидких нитратов, выполненные при 345—450° Клеппой²⁶, представляют особый интерес для проверки различных методов расчета. В табл. 4 сопоставлены с опытными данными теплоты, вычисленные с учетом кулоновского (4), неполярного (17) и поляризационного эффектов (19), а также найденные по уравнению (5). Наилучшее согласие с опытом получается, если ограничимся лишь поляризационным эффектом. Несколько худший результат дает сумма всех трех составляющих (кулоновского, лондоновского и поляризации). Примерно к таким же расхождениям приводит и уравнение (5).

В связи с этим трудно ответить, к сожалению, на вопрос о природе энергии смешений в жидких нитратах, так как даже учет только кулоновского взаимодействия между ближайшими катионами (5) дает примерно тот же тепловой эффект, что и поляризация анионов (ΔH_P).

в. Растворы нитратов и бромидов щелочных металлов с солями серебра и таллия

В растворах AgNO_3 с нитратами щелочных металлов (MeNO_3) наблюдается²⁷ постепенный переход от положительных отклонений (сплавы с LiNO_3 и NaNO_3) к отрицательным (KNO_3 , RbNO_3). Здесь, как и в расплавах AgBr — MeBr ¹⁴, увеличение радиуса катиона Me^+ приводит к росту отрицательных отклонений от закона Рауля. Аналогичная зависимость была найдена²⁷ в расплавах TlNO_3 с MeNO_3 .

Клеппа и Герч²⁷ связывают эти явления с тем, что решетки солей серебра и таллия являются лишь частично ионными. Некулоновский вклад в энергию решетки составляет, по их мнению, ~ 25 ккал для AgNO_3 и 15 ккал — для TlNO_3 .

Малые изменения объема и энергии (энтропии) при плавлении^{40—45} обусловлены асимметричным распределением электронной плотности вокруг ядра Ag^+ . Подобная картина имеет место и для SiO_2 , где связи между кремнием и кислородом очень прочны, а теплота плавления невелика⁴⁶.

По мнению Форланда⁴⁰, изменение энергии при смешении здесь обусловлено различием структуры расплавов AgBr и MeBr . Поэтому при смешении одно из соединений или оба меняют свою структуру, что способствует повышению энергии. С другой стороны, энергия раствора должна понижаться, поскольку Ag^+ сильнее поляризует Br^- , чем катионы щелочных металлов. Об этом свидетельствует заметно большая энергия решетки у AgBr , чем у MeBr ^{47, 48}. Поглощение тепла при смешении AgBr с LiBr и NaBr обусловлено главным образом структурными эффектами, а выделение тепла в расплавах AgBr с KBr и RbBr — определяется, в основном, изменением поляризации. Следует также учесть, что склонность солей серебра к комплексообразованию свидетельствует о значительном удельном весе направленных связей.

Согласно Маркову и Делимарскому⁶, в этом случае комплексообразователь обычно ассоциирован сам. Когда он переходит в раствор, энергия затрачивается на разрушение этих ассоциаций и выделяется в результате образования новых комплексов со вторым компонентом.

Относительное влияние этих противоположных эффектов определяется в эквимолекулярном растворе AgBr и MeBr электростатическим полем катиона Me^+ . У сильных катионов (Li^+) преобладает процесс разрушения ассоциата, и теплота поглощается. Количество последней в первом приближении определяется величиной δ :

$$\delta = \frac{d_{\text{Ag}^+} - d_{\text{Me}^+}}{d_{\text{Ag}^+} + d_{\text{Me}^+}} \quad (20)$$

Наоборот, при слабом партнере (Rb^+) осуществляется в основном реакция комплексообразования. При этом степень ее протекания также зависит от соотношения (20), но взятого с обратным знаком.

Сказанное позволяет представить вклад направленных связей в теплоту смешения соотношением:

$$K_c = \Delta U \cdot \left(\frac{d_{\text{Me}^+} - d_{\text{Ag}^+}}{d_{\text{Me}^+} + d_{\text{Ag}^+}} \right) \quad (21)$$

В нем ΔU — энергия, обусловленная наличием направленных связей в комплексообразующей соли.

Таким образом, теплота смешения солевых расплавов, содержащих сильно поляризуемые ионы, складывается по крайней мере из четырех эффектов: кулоновского, поляризационного, межмолекулярного и обусловленного комплексообразованием и разрушением исходных ассоциатов.

В табл. 5 сопоставлены теплоты смешения, вычисленные по формуле

$$Q = K_P + K_L + K_e + K_c \quad (22)$$

с найденными экспериментально^{14, 27}, а также с рассчитанными по формуле (6). Значения ΔU для нитратов (Ag^+ и Tl^+) были приняты равными —21 и —16 ккал²⁷. Что касается бромидов, то величина $\Delta U \cong$ —33 ккал была найдена нами по разности между опытными и вычисленными значениями энергии решетки. Как видно из табл. 5, формула (6) и уравнение (22) позволяют с известной точностью оценить тепловые эффекты смешения.

г. Энергия смешения галоидных солей с катионами разной валентности

За последние годы были изучены^{15, 49–62} свойства растворов, образованных расплавленными PbCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 и хлоридами щелочных металлов MeCl , а также PbBr_2 и CdBr_2 с MeBr . Некоторые из этих данных приведены в табл. 8.

Растворы PbCl_2 — LiCl характеризуются небольшими положительными отклонениями от закона Рауля. В расплавах PbCl_2 — NaCl появляются умеренные отрицательные отклонения, которые сильно увеличиваются при переходе к растворам с KCl или RbCl . Последнее обусловлено образованием комплексных ионов, что подтверждается исследованием электропроводности^{64–66}, поверхностного натяжения^{67, 68}, вязкости⁶⁹, чисел переноса^{70, 71}, удельных и молярных объемов⁷².

ТАБЛИЦА 8

Теплота смещения галоидных солей эквимолярного состава с катионами различной валентности

Система	Теплота смещения ккал/моль				Ссылки на литературу	
	Вычисленная по формулам:			Найденная эксперим.		
	(23)	(5) $\Delta H = -140 \cdot \delta_1^2$	(24) $\Delta H = -15 \cdot \delta_1$			
PbCl ₂ —LiCl	-0,65	-0,04	-0,24	+0,05	49	
PbCl ₂ —NaCl	-1,05	-0,43	-0,84	+0,10	50	
PbCl ₂ —KCl	-2,48	-1,65	-1,60	-0,25	50	
PbCl ₂ —RbCl	-2,7	-2,2	-1,9	-0,75	49	
PbBr ₂ —LiBr	-0,9	-0,05	-0,2	-1,25	50	
PbBr ₂ —NaBr	-1,74	-0,4	-0,8	-1,50	63	
PbBr ₂ —KBr	-2,8	-1,5	-1,5	-2,2	50	
PbBr ₂ —RbBr	-3,45	-2,0	-1,8	-3,0	63	
CdCl ₂ —LiCl	-2,0	-0,25	-0,64	-2,5	51	
CdCl ₂ —NaCl	-3,1	-1,0	-1,2	-0,8	53	
CdCl ₂ —KCl	-4,6	-2,65	-2,4	-0,9	51	
CdCl ₂ —RbCl	-5,0	-3,2	-2,35	-2,5	51	
CdBr ₂ —LiBr	-2,15	-0,22	-0,6	-2,35	52	
CdBr ₂ —NaBr	-3,3	-0,9	-1,2	-0,25	52	
CdBr ₂ —KBr	-4,6	-2,4	-1,9	-3,25	52	
CdBr ₂ —RbBr	-8,4	-3,1	-2,2	-4,6	53	
ZnCl ₂ —LiCl	-3,7	-0,42	-0,9	-2,3	53	
ZnCl ₂ —NaCl	-5,4	-1,6	-1,6	-3,0	53	
ZnCl ₂ —KCl	-7,3	-3,6	-2,5	-4,6	53	
ZnCl ₂ —RbCl	-7,8	-4,4	-2,7	-1,5	15	
MgCl ₂ —LiCl	-4,4	-0,65	-1,0	-4,0	15	
MgCl ₂ —NaCl	-6,3	-1,7	-1,7	-4,5	15	
MgCl ₂ —KCl	-8,2	-4,1	-2,5	-5,0	15	
MgCl ₂ —RbCl	-8,8	-4,7	-2,9	-6,0	15	

В растворах CdCl₂ и ZnCl₂ с MeCl наблюдаются те же закономерности, что и в расплавах PbCl₂.

При переходе от растворов хлоридов к соответствующим растворам бромидов происходит увеличение отрицательных отклонений.

Ранее приведенные соотношения для оценки энергии смещения были выведены для растворов одно-одновалентных солей, имеющих, например, общий анион. Для расплавов, содержащих катионы разной валентности, уравнения (3), (4), (15), (17) и (19) неприменимы.

Если при выводе выражения для вклада от изменения поляризации учесть различие в величинах зарядов катионов, то уравнение (19) примет в первом приближении следующий вид:

$$K'_P = -1060 \cdot N \cdot \alpha \cdot \left[\frac{2}{(r^{2+})^2} - \frac{1}{(r^+)^2} \right]^2 \quad (23)$$

Найденная по этой формуле энергия смещения качественно верно передает изменение Q в расплавах AX_2 — BX . Увеличение радиуса иона Me^+ усиливает отрицательные отклонения, в то время как повышение

размера $M\text{e}^{2+}$ их уменьшает. Отрицательные отклонения в бромидах при прочих равных условиях сильнее, чем в хлоридах, поскольку поляризуемость Br больше, чем Cl. Однако величина вычисленной теплоты смешения заметно превышает (см. табл. 8) найденную экспериментально. Так как теплота смешения определяется теперь не разностью $(r_1 - r_2)$, а соотношением $\left(\frac{r^{2+}}{2} - r^+\right)$, то в качестве эмпирической формулы можно использовать уравнение (5):

$$\Delta H = -U \cdot \delta_1^2 \quad (24)$$

в котором:

$$\delta_1 = \frac{\frac{r^{2+}}{2} - r^+}{d_1 + d_2}$$

Оно в отличие от формулы (5) не основано на какой-либо физической модели раствора. Величина U по смыслу должна быть близка к среднему арифметическому из энергий решеток солей. Наиболее близкие к опыту результаты получаются (см. табл. 8), если принять $U = -140 \text{ ккал}$, что много меньше, чем $\frac{U_{AX2} + U_{BX}}{2}$.

Менее удачным оказалось уравнение, аналогичное (21), в котором вместо $\delta = \frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2}$ подставлено отношение $\delta_1 = \frac{\frac{r_1}{2} - r_2}{d_1 + d_2}$.

Выражение

$$\Delta H = -15 \cdot \delta_1 \quad (25)$$

также, как и формулы (23), (24) не передает (см. табл. 8) изменения знака отклонений растворов от идеальных.

В табл. 9 приведены экспериментальные данные по термохимии растворов нитратов²⁷ и карбонатов⁶² щелочных металлов с соответствующими солями кальция. Применение эмпирических уравнений (24) и (25) дает несколько лучший результат, чем более обоснованной формулы (23).

Выражения (22), (5), (6) неплохо описывают экспериментальные данные для растворов щелочноземельных металлов (см. табл. 10).

ТАБЛИЦА 9

Теплоты смешения жидких нитратов и карбонатов щелочных металлов с солями кальция (для эквимолярных составов)

Системы	Теплоты смешения (ккал/моль)				Ссылки на литературу	
	Вычислено по формулам:			Найденные эксперим.		
	(23) K_P	(24) $-225 \cdot \delta_1^2$	(21) $-20 \cdot \delta_1$			
Ca(NO ₃) ₂ —LiNO ₃	-0,6	-0,3	-0,74	+0,4	27	
Ca(NO ₃) ₂ —NaNO ₃	-1,1	-1,2	-1,5	-1,1	27	
Ca(NO ₃) ₂ —KNO ₃	-1,4	-3,2	-2,4	-3,0	27	
Ca(NO ₃) ₂ —RbNO ₃	-1,8	-4,2	-2,8	-4,35	27	
CaCO ₃ —Li ₂ CO ₃	-0,8	-0,3	-0,75	-0,6	73	
CaCO ₃ —Na ₂ CO ₃	-1,47	-1,23	-1,50	-1,4	73	
CaCO ₃ —K ₂ CO ₃	-2,0	-3,2	-2,5	-2,9	73	
CaCO ₃ —Rb ₂ CO ₃	-2,6	-4,3	-2,9			

ТАБЛИЦА 10

Теплоты смешения в расплавленных хлоридах и бромидах двухвалентных металлов
(для эквимолярных составов)

Расплавы	Теплота смешения (ккал/моль)				Ссылки на литературу	
	Найденная по формулам:			Опытн. значение		
	(22)	(5) -600·δ ²	(6) -50·δ			
PbCl ₂ —CaCl ₂	+1,3	-1,2	+1,1	+1,8	50	
PbCl ₂ —SrCl ₂	+0,9	-0,4	+0,8	+0,1	50	
PbCl ₂ —BaCl ₂	-0,7	-0,1	-0,8	-0,4	50	
CdCl ₂ —CaCl ₂	0	0	0			
CdCl ₂ —SrCl ₂	-0,3	-0,35	-0,35			
CdCl ₂ —BaCl ₂	-1,7	-2,2	-2,2	-1,6	50	
ZnCl ₂ —CaCl ₂	-1,2	-1,0	-1,0			
ZnCl ₂ —SrCl ₂	-2,5	-2,2	-2,2			
ZnCl ₂ —BaCl ₂	-5,6	-5,8	-5,8	-4,5	53	
MgCl ₂ —CaCl ₂	-2,2	-1,0	-1,0			
MgCl ₂ —SrCl ₂	-3,9	-3,3	-3,3			
MgCl ₂ —BaCl ₂	-7,5	-6,9	-6,9			
PbCl ₂ —CdCl ₂	-1,1	-1,4				
PbCl ₂ —ZnCl ₂	-5,0	-4,3		-9,0	74	
PbCl ₂ —MgCl ₂	-5,7	-5,3				
CdCl ₂ —ZnCl ₂	-1,1	-0,9				
CdCl ₂ —MgCl ₂	-1,5	-1,3				
ZnCl ₂ —MgCl ₂	~0	~0				
PbBr ₂ —ZnBr ₂	-2,2	-3,8		+0,9	16	
PbCl ₂ —PbBr ₂	-0,2	-0,4		≤0	17	

ТАБЛИЦА 11

Энергия смешения расплавленных окислов

Расплавы	Составляющие энергии смешения, вычислен, по формулам			Энергия смешения			
	(19) K_P	(17) K_L	(7) K_e	$Q = -800 \cdot \delta^2$	$Q = K_P +$	Q опытн.	Ссылка на литературу
					$+K_L + K_e$		
FeO—MnO	-0,08			-0,04	-0,08		
FeO—CaO	-2,0			-2,4	-2,2	-6,8	22
FeO—MgO	0	0,15	-0,2	0	+0,15		
FeO—NiO	-0,07			-0,16	-0,07		
FeO—CoO	0			0	0		
FeO—ZnO	-0,08			-0,05	-0,08	0	23
FeO—PbO	-6,5	0,20	-0,9	-8,0	-7,2		
FeO—BaO	-7,6		-0,9	-11,5	-8,5		
MnO—CaO	-1,3		-0,2	-1,8	-1,5		
MnO—MgO	-0,1	0,20		-0,1	+0,1		
MnO—NiO	-0,3			-0,3	-0,3	>0	24,75
MnO—CoO	-0,1			-0,1	-0,1		
MnO—ZnO	0			0	0		
MnO—PbO	-4,9	0,15	-0,6	-8,0	-5,4		
MnO—BaO	-6,1		-0,8	-10,0	-6,9		
CaO—MgO	-2,4		-0,2	-2,8	-2,3		
CaO—NiO	-2,8		-0,2	-2,9	-3,0		
CaO—ZnO	-1,3		-0,2	-2,0	-1,5		
CaO—PbO	-1,2	0,2	-0,2	-2,3	-1,2		
CaO—BaO	-1,8		-0,2	-3,9	-2,0	~0	24,75
MgO—NiO	-0,1		-0,1	-0,1	-0,2		
MgO—ZnO	-0,1			-0,1	-0,1		
MgO—PbO	-6,4	0,6	-0,8	-9,6	-6,6		

ТАБЛИЦА 12

Энергия смешения некоторых жидких силикатных растворов

Расплавы	Составляющие энергии смешения		Энергия смешения найденная		Ссылки на литературу	
	по формулам:		Эксперим.			
	K_P' (Лам- сден) (23)	K_e'' (Форланд)				
FeO—SiO ₂	—40,2	—0,7	—10,9	—13,3	—40,0	76
CaO—SiO ₂	—20,3	—1,3	—21,6	—28,8	—27,0	77
MnO—SiO ₂	—41,5	—0,9	—12,4	—14,0	—10,0	77
MgO—SiO ₂	—9,6	—0,8	—10,4	—12,6	—27,0	77
PbO—SiO ₂	—30,4	—2,1	—32,5	—48,5		
ZnO—SiO ₂	—41,6	—0,9	—12,6	—14,0	—14,3	76
Na ₂ O—SiO ₂	—17,7	—1,2	—18,9	—24,0		

Этого нельзя сказать о хлоридах и бромидах других металлов

Интересно также отметить, что для окислов и силикатов сравнение вычисленных значений Q с имеющимися в литературе сведениями дает в общем неплохое согласие (см. табл. 11 и 12).

д. Расплавы взаимных солевых систем

Воскресенская⁷⁸⁻⁸⁰ подтвердила предположение Каблукова, что стабильной оказывается та пара солей, которой соответствует выделение тепла при реакции обмена в твердом состоянии. Определение направления реакций обмена по тепловым эффектам здесь допустимо, поскольку знак ΔZ реакции изменяется обычно при температурах более высоких, чем линия ликвидуса. В работе⁷⁸ рекомендуется вычислять тепловой эффект реакции по энергиям решетки (U) индивидуальных солей, найденных по формуле Капустинского:

$$U = 256 \cdot \frac{n \cdot z_1 \cdot z_2}{r_1 + r_2} \quad (26)$$

где z_1 и z_2 — заряды ионов.

Как показали наши вычисления, лучшее согласие дает применение экспериментальных значений энергий решеток.

Сравнение тепловых эффектов обменных реакций ΔH_R с теплотами смешения растворов ΔH с общим ионом показывает, что первые значительно больше вторых. Так, для расплавов LiF—CsF величина ΔH составляет 5 ккал, а теплоты ΔH_R для взаимных систем LiCl+CsF, LiBr+CsF, LiI+CsF соответственно равны -9, -13, -15 ккал/моль раствора.

В первом приближении энергия смешения Q взаимной системы $AX+BY=AY+BX$ равна сумме таковых для 4 систем с общим ионом: $AX+BX$, $AY+BY$, $AX+A\bar{Y}$, $BX+B\bar{Y}$. Так величина Q_R для системы $LiI+CsF=LiF+CsI$ составляет 15,5 ккал, а сумма значений Q для растворов $LiF+CsF$, $LiF+LiI$, $LiI+CsI$ и $CsF+CsI$ равна 14,8 ккал.

У реакций с ионами различной валентности наблюдаются большие значения энергий смешения. Различия между величинами, вычисленными по формуле Капустинского и найденными экспериментально становятся более существенными. Как показано в работе⁷⁸, опытные значения в подавляющем большинстве случаев заметно меньше вычисленных

Большие различия между расчетом и опытом частично связаны с увеличением доли направленных связей в солях высшей валентности. Поэтому кажется целесообразным пользоваться данными по теплотам образования. Однако в этом случае остается неопределенность, связанная с отклонениями теплоемкостей компонентов от закона Коппа — Неймана.

Интересно отметить, что и здесь имеется связь между величинами ΔH_R для взаимных систем и значениями ΔH для соответствующих им растворов с общим ионом.

Все вышеизложенное показывает, что расчет энергии смешения по свойствам отдельных частиц находится еще в самой начальной стадии даже для таких простых систем, какими являются ионные расплавы. Нам казалось целесообразным дать сводку этих публикаций, чтобы привлечь внимание исследователей к дальнейшим разработкам этого важного вопроса.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шахаронов. Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехтеориздат, М., 1956.
2. А. Н. Киргинцев, Е. Г. Аввакумов, Усп. химии, **34**, 154 (1965).
3. I. H. Hildebrand, E. J. Solstrom, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4252 (1932).
4. H. G. Grim, K. F. Herzfeld, Ztschr. Physik, **16**, 77 (1923).
5. A. Tobolsky, J. Chem. Phys., **10**, 187 (1942).
6. М. К. Делимарский, Б. Ф. Марков. Электрохимия расплавленных солей. Металлургиздат, М., 1960.
7. T. Förlund, Norges Tekn. Vitenskapsakad., **1957**, Ser. 2, № 4.
8. N. Fontell, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys.-Math., **10**, № 12, 1 (1933).
9. V. Hovi, Acta Metallurgica, **4**, 362 (1956).
10. W. E. Wallace, J. Chem. Phys., **17**, 1095 (1949); M. A. Fineman, W. E. Wallace, J. Am. Chem. Soc., **70**, 4165 (1948).
11. N. S. Kurnakov, S. F. Zemczuzny, Ztschr. anorg. allg. Chem., **52**, 186 (1907).
12. W. Barret, W. Wallace, J. Am. Chem. Soc., **76**, 366 (1954).
13. E. J. Solstrom, Там же, **58**, 1848 (1936).
14. I. H. Hildebrand, E. J. Solstrom, Там же, **54**, 4257 (1932).
15. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, ЖФХ, **29**, 51 (1955).
16. E. J. Solstrom, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1029 (1933).
17. E. J. Solstrom, I. H. Hildebrand, Там же, **52**, 4641 (1930).
18. G. S. Durham, I. H. Harkins, J. Chem. Phys., **19**, 149 (1951).
19. H. Flood, Pure and Appl. Chem., **5**, 529 (1962).
20. J. Margulescu, D. Marcidan, Rev. de Chem., **3**, 47 (1958).
21. E. Aukrust, B. Bjorge, H. Flood, T. Förlund, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 762 (1960).
22. H. Hintz, K. Jellinek, Ztschr. Elektrochem., **42**, 187 (1936).
23. K. Jellinek, W. Włodarski, T. Arcynski, Ztschr. anorg. allg. Chem., **227**, 43 (1936).
24. H. Schütze, Там же, **239**, 245 (1938).
25. B. Greiner, K. Jellinek, Ztschr. Phys. Chem., A **165**, 97 (1933).
26. O. J. Kleppa, L. S. Herch, J. Chem. Phys., **34**, 351 (1961).
27. O. J. Kleppa, L. S. Herch, Discuss. Faraday Soc., **32**, 99 (1961).
28. M. Panish, R. Newton, W. Grimes, F. Blankenship, J. Phys. Chem., **63**, 668 (1959).
29. M. Blander, J. Chem. Phys., **34**, 697 (1961).
30. M. von Laue, Ann. der Physik, **78**, 167 (1925) (см. также ¹⁰).
31. M. Богн, I. Е. Маяг, Ztschr. für Physik, **75**, 1 (1932).
32. I. Е. Маяг, J. Chem. Phys., **1**, 270 (1933); **1**, 327 (1933).
33. M. L. Huggins, I. Е. Маяг, Там же, **1**, 642 (1933).
34. И. Т. Срывалин, Докт. Диссертация, Уральск. политехн. ин-т, Свердловск, 1965; И. Т. Срывалин, О. А. Есин, В. Г. Корпачев, ЖФХ, **39**, (1965).
35. J. Lumsden, Discuss. Faraday Soc., **32**, 138 (1961).
36. R. W. Wyckoff, Crystal Structure, Interscience, 1948.
37. E. Kordes, Ztschr. Elektrochem., **59**, 551 (1955).
38. M. Shimoji, Discuss. Faraday Soc., **32**, 128 (1961).
39. A. Несмеянов, Л. А. Сазонов, Ж. неорг. химии, **2**, 1182 (1957).

40. H. Flood, T. Förland, A. Nesland, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1193 (1951); **6**, 257 (1952).
41. R. Lorenz, W. Herz, *Ztschr. anorg. Chem.*, **145**, 88 (1925).
42. A. Eucken, W. Dannöhl, *Ztschr. Elektrochem.*, **40**, 814 (1934).
43. A. Henglein, *Ztschr. Phys. Chem.*, **115**, 91 (1923); **117**, 285 (1925).
44. П. Г. Стрелков, *Физика*, **12**, 37 (1937).
45. K. Kelly, U. S. Bureau of Mines, *Bull.*, **1934**, 371.
46. T. Förland, ONR Techn. Report, № 63, Contract № 6, Pennsylvan. Univ., April 1955 (цит. по ⁷).
47. L. Pauling, *The Nature of Chem. Bond*, *Phys. Rev.*, **54**, 899 (1938).
48. F. D. Rossini, D. D. Wagaman, W. Ewans, S. Levine, I. Jaffe, *Selected Values of Chem. Thermodynamics Properties*, Nat. Bur. of Stand., 1952.
49. Е. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Паниченко, *ЖФХ*, **29**, 1987 (1954).
50. М. Ф. Ландратов, А. Ф. Алабышев, *ЖПХ*, **26**, 353 (1953).
51. Б. Ф. Марков, *ЖФХ*, **31**, 2288 (1957).
52. М. Ф. Ландратов, А. Ф. Алабышев, *ЖПХ*, **26**, 263 (1953).
53. М. Ф. Ландратов, А. Ф. Алабышев, Там же, **27**, 722 (1954).
54. I. G. Margulescu, S. Sternberg, *Rev. Chim. (Romin)*, **2**, 251 (1957); **3**, 55 (1958).
55. I. G. Margulescu, D. I. Margică, Там же, **3**, 47, 69 (1958).
56. S. Sternberg, Там же, **3**, 77 (1958).
57. М. Ф. Ландратов, Т. Н. Тевлякова, *Ж. неорг. химии*, **3**, 1151 (1959); **5**, 6 (1961).
58. K. H. Stern, *J. Phys. Chem.*, **60**, 679 (1956); **62**, 385 (1958).
59. М. С. Захарьевский, Т. В. Пермякова, *ЖОХ*, **26**, 2947 (1956).
60. М. С. Захарьевский, В. А. Кротова, Ученые зап. ЛГУ, 1959, вып. 272, 57.
61. Н. К. Воскресенская, Итоги науки, отд. хим. наук, **1959**, № 4, 152.
62. H. Bloom, *Rev. pure appl. chem.*, **9**, 139 (1959).
63. I. L. Barton, H. Bloom, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1792 (1959).
64. М. Ф. Ландратов, О. Ф. Моисеева, *ЖФХ*, **34**, 367 (1960).
65. Н. М. Тарасова, *ЖФХ*, **21**, 487 (1947).
66. H. Bloom, E. Heymann, *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 392 (1947).
67. N. K. Bordmann, A. R. Polmar, E. Heymann, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 277 (1955).
68. P. S. Naggar, E. Heymann, Там же, **51**, 259 (1955).
69. R. Lorenz, *Ztschr. anorg. Chem.*, **52**, 41 (1907).
70. Ю. В. Баймаков, С. П. Самусенко, Труды ЛПИ, **1**, вып. 1, 3, 26 (1938).
71. F. R. Duke, R. A. Flemming, *Electroch. Soc.*, **106**, 130 (1959).
72. N. K. Bordmann, F. H. Dörgmann, E. Heymann, *Phys. Chem.*, **53**, 75 (1949).
73. H. Flood, T. Förland, B. Roald, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 572 (1949).
74. A. Wachter, I. Hildebrand, Там же, **52**, 4655 (1930).
75. W. C. Hahn, Jr. A. Muall, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 338 (1961).
76. J. Lumsden, *Metals Soc. Conf. Physical Chemistry of process Metals*, № 7, Part I, 1961.
77. В. Л. Кожеуров, Термодинамика металлургических шлаков, Металлургиздат, Свердловск, 1955.
78. Н. К. Воскресенская, *ДАН*, **81**, 585 (1951).
79. Н. К. Воскресенская, Изв. сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, **23**, 155 (1952); **26**, 99 (1955).
80. Н. К. Воскресенская, Сб. Физическая химия солей и шлаков. Труды Всес. совещ., М., 1962.

Уральский политехнический институт

им. С. М. Кирова

Пермский политехнический ин-т