

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Я. Вартанян, Б. А. Одабабян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 11, с. 741.
2. С. К. Григорян, Е. Я. Вартанян, Б. А. Одабабян — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 79.
3. Д. А. Вахиряз, А. Ф. Шушунова, И. И. Чув, М. К. Шенникова, Г. Г. Кураская — Нефтехимия, 1969, т. 9, № 6, с. 862.
4. С. К. Григорян, Е. Я. Вартанян — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 639.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 155—160 (1990 г.)

УДК 541.12:536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ СИСТЕМ СО СЛАБЫМ ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Б. П. БУРЫЛЕВ

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступило 20 IV 1988

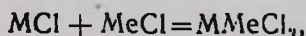
Разработан метод, позволяющий определять термодинамические свойства комплексного соединения: изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования, а также температурную зависимость константы равновесия химической реакции. Для определения концентрации пяти молекулярных форм совместно решаются пять независимых уравнений.

В работе рассмотрен упрощенный вариант модельного жидкого раствора, подчиняющегося закону Рауля. В качестве примера подобной системы может служить система $\text{NaCl}-\text{KCl}$ при высоких температурах (более 1200 К). Экспериментальные данные о давлении насыщенного пара описаны уравнением $\lg P = -A/T + B(Pa)$. Значения констант димеризации взяты из литературных данных. Расчеты константы комплексобразования при разных температурах позволяют установить термодинамические величины ΔH_2^0 , ΔS_2^0 , ΔG_2^0 .

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Сложность экспериментального исследования термодинамических свойств комплексных соединений в паровой фазе вызывает необходимость создания корректных методов расчета состава паровой фазы при разных температурах. Масс-спектрометрический метод исследования для бинарной галогенидной системы $\text{MCl}-\text{MeCl}$ позволяет установить следующие формы: мономеры MCl и MeCl , димеры M_2Cl_2 и Me_2Cl_2 [1] и комплексное соединение MMeCl_2 [2].

Для расчета состава паровой фазы нами разработан метод [3], позволяющий определить термодинамические свойства соединения MMeCl_2 : изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования и температурную зависимость константы равновесия химической реакции:



закон действующих масс для которой запишется в виде:

$$K = P_{\text{MMeCl}_2} P_{\text{MCl}} P_{\text{MeCl}} \quad (1)$$

Для определения концентраций пяти молекулярных форм решаем пять уравнений:

$$P = P_{\text{MCl}} + P_{\text{MeCl}_2} + P_{\text{MeCl}} + P_{\text{Me}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MMeCl}_2} \quad (2)$$

$$P_{\text{MCl}} = P_{\text{MCl}}^0 \cdot a_{\text{MCl}} \quad (3)$$

$$P_{\text{MeCl}} = P_{\text{MeCl}}^0 \cdot a_{\text{MeCl}} \quad (4)$$

$$K_1 = P_{\text{Me}_2\text{Cl}_2} / P_{\text{MCl}}^2 \quad (5)$$

$$K_2 = P_{\text{MMeCl}_2} / P_{\text{MeCl}}^2 \quad (6)$$

где a_i — термодинамические активности компонентов в жидкой фазе, P_i^0 — давление насыщенного пара чистых компонентов, K_1 и K_2 — константы димеризации исходных компонентов.

Как показал последующий анализ расчетов, для многих систем наибольшие сложности возникают при определении активности компонентов при высоких температурах, при которых проводится измерение давления насыщенного пара.

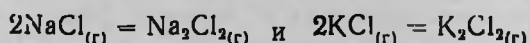
Поэтому в данной работе рассмотрен упрощенный вариант модельного раствора, в жидкой фазе подчиняющегося закону Рауля. В качестве примера подобной системы может служить система NaCl—KCl при высоких температурах (более 1200 К), что подтверждено масс-спектральным и потенциометрическими измерениями [4, 5].

Наши экспериментальные данные [6] о давлении насыщенного пара описаны уравнением:

$$\lg P = B - A/T \quad (\text{Па}). \quad (7)$$

Для 0; 33,3; 50; 66,7 и 100 мол. % KCl константы равны: $A = 10834, 9477, 9434, 9215, 8900$, а $B = 11,445; 10,629; 10,649; 10,514$ и $10,363$, соответственно.

Значения констант димеризации реакций:



взяты из литературных данных [7] и составляют соответственно:

$$\lg K_1 = \frac{10470}{T} - 11,192 \quad (\text{Па}^{-1}) \quad (8)$$

$$\lg K_2 = \frac{9400}{T} - 10,949 \quad (\text{Па}^{-1}) \quad (9)$$

Давление пара мономеров и димеров рассчитывали по выражениям:

$$P_{\text{MCl}}^0 = -\frac{1}{2K_1} + \sqrt{\frac{1}{4K_1^2} + \frac{P_{\text{MCl}}^{\pm}}{K_1}} \quad (10)$$

$$P_{\text{M}_2\text{Cl}_2}^0 = P_{\text{MCl}}^{\pm} - P_{\text{MCl}}^0 \quad (11)$$

где $P_{\text{MCl}}^{\pm}$ — общее давление MCl, включая мономеры и димеры (получено в экспериментальных измерениях).

Эти выражения получены при совместном решении уравнений:

$$P = P_{\text{MCl}} + P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} \quad \text{и} \quad K_1 = P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} / P_{\text{MCl}}^2$$

Результаты расчетов по уравнениям (2)–(6) приведены для пяти температур в табл. 1. Для каждого из трех составов жидкости из данных расчетов определены по уравнению (I) константы, а затем и логарифмы константы комплексообразования. Причиной небольшого различия, возможно, является либо погрешность экспериментального измерения давления насыщенного пара над раствором и чистых компонентов, либо необходимость учета небольших отрицательных отклонений от идеальности жидких расплавов системы NaCl–KCl.

Таблица 1

Результаты расчета состава паровой фазы в системе NaCl–KCl при разных температурах и составах жидкой фазы (P , в Па, K_1 , K_2 и K в Па⁻¹)

Температура К свойство	1200	1250	1300	1350	1400
1	2	3	4	5	6
$P_{\text{NaCl}}^{\pm}$	261,0	599,5	1292	2629	5087
$P_{\text{KCl}}^{\pm}$	883,8	1750,0	3287	5894	10136
$K_1 \cdot 10^5$	34,1193	15,2755	7,2752	3,6606	1,9315
$K_2 \cdot 10^5$	76,6184	37,2392	19,1323	10,3267	5,8848

$$x_{\text{NaCl}} = 0,333, \quad x_{\text{KCl}} = 0,667$$

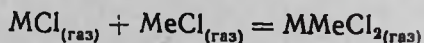
$P_{\text{общ.}}$	683,65	1386,8	2664,0	4876,1	8547,8
P_{NaCl}	55,434	126,375	270,398	546,807	1051,51
$P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}$	10,485	24,396	53,193	109,452	213,894
P_{KCl}	402,953	805,169	1525,288	2755,643	4772,031
$P_{\text{K}_2\text{Cl}_2}$	124,406	241,419	445,116	784,161	1326,449
P_{NaKCl_2}	90,373	189,441	370,005	680,037	1183,916
$-\lg K$	2,393	2,730	3,047	3,346	3,627

1	2	3	4	5	6
$x_{\text{NaCl}} = 0,5, \quad x_{\text{KCl}} = 0,5$					
$P_{\text{общ.}}$	612,82	1264,2	2466,5	4579,8	8136,3
P_{NaCl}	83,234	189,753	406,003	821,031	1578,84
$P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}$	23,638	55,001	119,923	246,759	482,22
P_{KCl}	302,064	603,575	1143,40	2067,7	3577,24
$P_{\text{K}_2\text{Cl}_2}$	69,908	135,662	250,128	440,65	745,38
P_{NaKCl_2}	133,97	280,206	547,05	1005,66	1927,61
$-\lg K$	2,273	2,611	2,929	3,227	3,467
$x_{\text{NaCl}} = 0,667, \quad x_{\text{KCl}} = 0,333$					
$P_{\text{общ.}}$	538,89	1115,3	2182,7	4064,4	7239,6
P_{NaCl}	111,035	253,130	541,608	1095,26	2106,18
$P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}$	42,065	97,878	213,411	439,122	858,146
P_{KCl}	201,174	401,981	761,501	1373,756	2382,438
$P_{\text{K}_2\text{Cl}_2}$	31,008	60,174	110,946	195,453	330,619
P_{NaKCl_2}	153,608	303,137	555,234	958,809	1562,217
$-\lg K$	2,163	2,524	2,871	3,196	3,507

Так как стандартное изменение энергии Гиббса определяется соотношениями:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -RT \ln K, \quad (12)$$

то из данных табл. 1 можно рассчитать методом наименьших квадратов температурную зависимость константы комплексообразования (1), а также изменение энтальпии и энтропии реакции:



Результаты для трех составов жидкости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические величины образования комплекса NaKCl_2

x_{KCl}	$\lg K = \frac{A \pm \Delta A}{T} + B \pm \Delta B$	ΔH_T^0 кДж/моль	ΔS_T^0 Дж/моль · К
0,333	$\lg K = \frac{11295 \pm 120}{T} - 11,566 \pm 0,093$	216,2	125,6
0,5	$\lg K = \frac{10104 \pm 154}{T} - 10,697 \pm 0,119$	193,4	109,0
0,667	$\lg K = \frac{10366 \pm 60}{T} - 11,026 \pm 0,047$	198,4	115,2

В качестве проверки гипотезы [8] о возможности расчета давления пара комплексного соединения как среднего геометрического из давлений пара димеров из данных табл. 1, для эквимольного состава показано, что хорошие результаты получаются по уравнению для широкого диапазона температур:

$$P_{\text{NaKCl}_2} = 0.8 \sqrt{P_{\text{NaCl}_2} \cdot P_{\text{KCl}_2}}$$

Сравнение расчетных и опытных данных показано ниже:

T, K	120	125	1300	1350	1400
$P_{\text{NaKCl}_2}^{\text{расч}}, Па$	130	276	554	1055	1918
$P_{\text{NaKCl}_2}^{\text{опыт}}, Па$	131	280	547	1005	1928

Как видно, для условно идеальных систем правило среднего геометрического выполняется удовлетворительно в отличие от сильно взаимодействующих систем [9].

ՀԱՄԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ԹՈՒՅԼ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԳՈՂՈՐԾԻ ՖԱԶԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԱԿԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ, ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅՑՄԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Բ. Պ. ԲՈՒՐԻԼՅՈՎ

Մշակված է մեթոդ կոմպլեքսային միացությունների մոլեկուլային հատկությունների որոշման համար: Համատեղ որոշված են հինգ անկախ հավասարումների հինգ մոլեկուլյար ձևերի կոնցենտրացիայի որոշման համար: Քննարկված է պարզեցված տարբերակ Ռաուլի օրենքին ենթարկվող մոդելային հեղուկ լուծույթի համար: Որպես նմանատիպ համակարգի օրինակ բերված է NaCl—KCl համակարգը բարձր ջերմաստիճաններում (120K ափսոսում): Հաջեցած գոլորշու ճնշման մասին էքսպերիմենտալ տվյալները նկատարված են իջ $P = -A/T + B$ (Па) հավասարումով: Դիմերիզացիայի հաստատունների արժեքները վերցված են գրականությունից: Տարբեր ջերմաստիճաններում կոմպլեքսացության հաստատունների հաշվարկները թույլ են տալիս որոշել թերմոդինամիկական մեծությունները՝ ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0 .

DETERMINATION OF THERMODYNAMICAL CONSTANTS OF COMPLEXATION IN VAPOUR PHASE IN THE SYSTEMS WITH WEAK CHEMICAL INTERACTION IN LIQUID PHASE

B. P. BURILYOV

The method for determination of thermodynamical properties of complex compounds such as changes of enthalpy, entropy and those of Gibbs formation energy as well as temperature dependences of equilibrium constants of chemical reaction has been developed. Five independent equations are to be solved simultaneously for determination of the five molecular forms.

In this paper the simplified variant of model liquid solution obeying Raul's law has been discussed. As an example of such system NaCl—KCl system at high temperatures (above 1200 K) could serve. The experimental data for saturated vapour pressure have been described by $\lg P = -A/T + B(Pa)$ equation. Dimerization constants have been taken from literature. Calculation of complex constants at various temperatures allow to estimate thermodynamical values of ΔH_7^0 , ΔS_7^0 , $\Delta \delta_7^0$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. McPhall D. S., Hocking M. G., Jeffes J. H. E. — Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Processes., 1934. v. 19, p. 261.
2. Binnewies M., Schafer H. — Z. anorg. allg. Chem., 1973, B. 395, S. 77.
3. Бурылев Б. П. — Материалы Всесоюзного семинара в области теории и эксперимента бинарных и многокомпонентных смесей. Краснодар, 1976, 100 с.
4. Itoh M., Sasamoto T., Satoh T. — Bull. chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, № 11, p. 3391.
5. Thulin L. U., Waernes O., Ostvold T. — Acta Chem. Scand., 1976, v. A30, p. 731.
6. Бурылев Б. П., Миронов В. Л. — Рукопись депонирована в ВИНТИ 5 марта 1974, № 506-74 Деп.
7. Austin R., Matsushima T., Scheider A. — Z. anorg. allgem. Chem., 1970, Bd. 373, № 2, s. 133.
8. Ярым-Агаев Н. Л. — Ионные расплавы. Киев, Вып. 1, 1974, с. 42.
9. Бурылев Б. П. — Изв. СКНЦ ВШ, естеств. науки, 1985, № 1, с. 52.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 160—165 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.36:546.41—31

О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛЕВОШПАТОВОГО МАТЕРИАЛА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А. К. КОСТЯНЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и А. Н. АЗНАУРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 II 1989

Изучены продукты гидротермального взаимодействия полевошпатового материала (ГОСТ 7030-75) с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 220° в течение двух часов. Обнаружено, что при молярном соотношении CaO/SiO_2 0,5 в продуктах взаимодействия присутствует кальневый патролит, а при соотношении CaO/SiO_2 , близком к 1, образуется гидросиликат кальция—тоберморит II А. Установлены количество щелочных компонентов, переходящих в раствор при выщелачивании продуктов, и характер выщелачивания в зависимости от соотношения CaO/SiO_2 .

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылки 5.

Изучение гидротермального взаимодействия кремнеземсодержащего минерального сырья АрмССР с гидроксидом кальция показало [1, 2], что при этом образуется смесь различных гидросиликатов кальция с малой объемной массой. Указывалось [2], что при исполь-