

РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ПАР В УСЛОВИЯХ ДЕСОЛЬВАТАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ. ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИЗОМОРФИЗМ С ДИАГРАММАМИ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. Н. А. Чарыков^{a, b, c}, В. В. Кузнецов^{c, *}, А. В. Румянцев^b, В. А. Кескинов^a,
Н. А. Куленова^a, К. Н. Семенов^d, М. В. Чарыкова^e, В. П. Герман^b

^aЦентр “Veritas”, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
ул. Протозанова, 1, Усть-Каменогорск, 070000 Казахстан

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

^dПервый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. И. П. Павлова,
ул. Л. Толстого, 6–8, Санкт-Петербург, 197022 Россия

^eСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7/9, Санкт-Петербург, 197022 Россия

*e-mail: vvkuznetsov@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 24.05.2024 г.

Приведено доказательство аналогов трех законов Гиббса–Коновалова (правил Гиббса–Розебома), реализующихся на фазовых диаграммах твердое тело–пар в трехкомпонентных системах в условиях десольватации твердых растворов в отсутствие жидкой фазы. Продемонстрирован топологический изоморфизм рассматриваемых диаграмм с диаграммами полиморфных превращений твердых растворов бинарных систем, для которых также получены аналоги законов Гиббса–Коновалова. Доказательство основано на применении обобщенных дифференциальных уравнений Ван-дер-Ваальса для смещения фазового равновесия, записанных в метриках неполного и полного потенциала Гиббса твердых фаз переменного состава. Применимость рассматриваемых аналогов продемонстрирована на примере ряда модельных систем. На основе установленных закономерностей для диаграмм десольватации твердых растворов предложен метод разделения и очистки солевых компонентов твердых растворов.

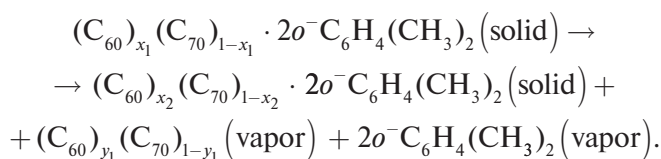
Ключевые слова: топологический изоморфизм, десольватация твердых растворов

DOI: 10.31857/S0044457X24100043, EDN: JJJDAP

ВВЕДЕНИЕ

В современной литературе, посвященной изучению изотермических и политермических диаграмм растворимости (последние, вероятно, можно назвать частным случаем диаграмм плавкости) с образованием твердых растворов как на основе кристаллогидратов растворенных компонентов (как правило солей), так и безводных компонентов), авторами практически не рассматривается так называемая субсолидусная область подобных фазовых диаграмм. Иными словами, практически не изучаются фазовые равновесия без участия насыщенных растворов, а именно

равновесия двух и большего числа твердых растворов с различным содержанием молекул растворителя друг с другом и однокомпонентным паром, содержащим единственный летучий компонент – растворитель. Как правило, в качестве летучего компонента (одновременно сольватирующего компонента кристаллосольватом) рассматривается наиболее популярный растворитель – H₂O, хотя в качестве аналогичных равновесий можно также рассматривать равновесия твердых растворов на основе кристаллосольватом на базе иных растворителей: аммиака, двуокиси углерода, метанола, о-ксилола и т.д., например:



В широко известных справочниках по растворимости водно-солевых систем (включающих трехкомпонентные и более галургические системы) [1, 2] таких данных по субсолидным равновесиям просто не существует. Это несмотря на то, что непрерывные ряды твердых растворов на основе кристаллогидратов с разным содержанием растворителя в некоторых системах несомненно реализуются, например $NaCl_x Br_{1-x} \cdot 2H_2O$ и $NaCl_x Br_{1-x}$ [1]. Более того, в самом представительном русскоязычном справочнике по растворимости [3] такие данные также отсутствуют, несмотря на то что класс твердых растворов рассматриваемого типа становится несопоставимо более широким, например следующие пары: $Ni_x Co_{1-x} \cdot 7H_2O$ и $Ni_x Co_{1-x} \cdot 6H_2O$; $Nd_x Pr_{1-x} \cdot 7H_2O$ и $Nd_x Pr_{1-x} \cdot 6H_2O$ и многие другие.

Одновременно практически все современные учебники по фазовым равновесиям рассматривают равновесия, связанные с диссоциацией в изотермических условиях индивидуальных кристаллогидратов (аммиакатов, карбонатов и т.д.) в бинарных системах. Более того, существует даже хорошо известный метод определения упругости диссоциации кристаллосольватов (как правило, кристаллогидратов) с большим числом молекул кристаллизационного растворителя, известный как “метод точки росы” (например, [4]).

Между тем изучение диаграмм фазовых равновесий с десольватацией твердых растворов на основе кристаллогидратов, т.е. фазовых равновесий твердое тело–пар, имеет ясный практический смысл. Здесь и далее под диаграммой десольватации понимается зависимость давления пара растворителя от мольной доли кристаллосольватов в твердой фазе (при закрепленной температуре). Во-первых, такие диаграммы могут “накладываться” на классические диаграммы растворимости (равновесий твердое тело–жидкость), если обе диаграммы соответствуют одним и тем же температурам и парциальным давлениям растворителя (и общим давлениям пара), и тогда именно совокупность этих данных позволяет установить реальную стабильную диаграмму фазовых равновесий. Во-вторых,

использование подобных равновесий позволяет проводить первичное разделение солевых компонентов твердых растворов и/или грубую очистку последних.

Остановимся на истории вопроса. Так, еще в конце XIX в. известный физикохимик Г. Тамман установил премию за решение задачи “о зависимости максимального давления смешанных кристаллов от их концентрации”, после чего была опубликована экспериментальная работа [5], давшая (в то время) ответ на поставленный Тамманом вопрос [6].

Сложность именно экспериментального изучения подобных равновесий заключается в следующем. Рассмотрим получение верхней кривой на диаграммах десольватации твердых растворов в тройных системах, т.е. кривой, отвечающей появлению первых кристаллов десольватированных твердых растворов при понижении парциального давления растворителя (назовем ее кривой десольватации по аналогии с кривой ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных систем [7, 8]). Она должна отвечать равновесию конечных масс сольватированного твердого раствора с бесконечно малой массой десольватированного твердого раствора, что не было достигнуто в экспериментах [5, 6]. Аналогично получение нижней кривой, т.е. кривой, отвечающей появлению первых кристаллов сольватированных твердых растворов при повышении парциального давления растворителя (назовем ее кривой сольватации по аналогии с кривой солидуса на диаграммах плавкости бинарных систем [7, 8]), должна отвечать равновесию конечных масс десольватированного твердого раствора с бесконечно малой массой сольватированного твердого раствора. Если бы в реальном эксперименте можно было определить массы сосуществующих растворов, например методом рентгенофазового или рентгенофлюоресцентного анализа, это позволило бы построить обе равновесные кривые сразу, однако в то время такие эксперименты были недоступны.

Вопросы, касающиеся диссоциации кристаллогидратов твердых растворов, затрагивались также в работе [11].

Отдельно остановимся на топологическом изоморфизме диаграмм фазовых равновесий различного типа разной компонентности с различным набором переменных.

В силу возможной неоднозначности применяемой терминологии поясним, что под топологическим изоморфизмом мы понимаем следующее:

– полную изоструктурность дифференциальных уравнений, описывающих смещение фазовых равновесий в метриках различных (полного и неполных) потенциалов Гиббса, с различными наборами параметров состояния при закреплении части из них;

– при этом естественным образом изменяется набор равновесных параметров состояния и компонентность систем, в которых фазовые диаграммы строятся;

– одновременно качественная взаимозависимость равновесных параметров состояния для диаграмм различного типа сохраняется.

Вопрос о полном топологическом изоморфизме:

а) диаграмм плавкости $(n-1)$ -компонентных систем в переменных температура (T_p) –состав (\vec{X}) ;

б) диаграмм равновесий жидкость–пар $(n-1)$ -компонентных систем в переменных температура (T_p) – (\vec{X}) ;

в) диаграмм равновесий жидкость–пар $(n-1)$ -компонентных систем в переменных давление (P_p) – (\vec{X}) ;

г) диаграмм растворимости n -компонентных систем в переменных химический потенциал растворителя $(\mu_{w,p,T})$ –состав в бессолеватном сокращенном концентрационном пространстве индексов Йенеке (\vec{Y}) рассматривался ранее (см., например, [9]).

д) Единственная известная работа, посвященная топологическому изоморфизму диаграмм десольватации n -компонентных систем в переменных химический потенциал растворителя $N(\mu_{w,p,T})$ – (\vec{Y}) , – это работа [7]. Вывод основных уравнений в этой работе не использует обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса, а применяет фундаментальные уравнения Гиббса–Дюгема, критерии диффузионной устойчивости твердых растворов и известное правило Гиббса о прохождении химического потенциала растворителя (в изотермоизобарических условиях) через экстремум в условиях линейной зависимости составов равновесных фаз в бессолеватном

концентрационном пространстве [8, 9]. Этот достаточно громоздкий вывод [8] в настоящей работе будет представлен в альтернативной максимально краткой и удобной для анализа форме с использованием уравнений Ван-дер-Ваальса в метриках неполного потенциала Гиббса.

Во всех случаях топологический изоморфизм доказывается полной изоструктурностью систем дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса (смещения фазового равновесия) для указанных четырех типов фазовых диаграмм и наличием законов и правил Гиббса–Коновалова и Гиббса–Розебома и их аналогов [9]. Впервые системы дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса для случая многокомпонентных систем были записаны, по-видимому, А.В. Сторонкиным [8], а затем представлены в работе [10] в наиболее удобной векторно-матричной форме в метрике неполного потенциала Гиббса.

При рассмотрении авторами (вслед за авторами работ [8, 10]) предполагается, что сосуществующие равновесные фазы макроскопичны, однородны и изотропны, а интенсивные параметры внутри всех фаз и между фазами одинаковы.

Любопытно, что диаграммы полиморфных превращений твердых растворов $(n-1)$ -компонентных систем в переменных (T_p) – (\vec{X}) или субсолидусные части диаграмм плавкости с точки зрения топологического изоморфизма ранее не рассматривались, хотя запись уравнений Ван-дер-Ваальса в метрике полного потенциала Гиббса и анализ полученных уравнений представляются вполне тривиальными.

В настоящей работе продемонстрирован полный изоморфизм фазовых диаграмм типа (е) и (f) и всех предыдущих типов (а)–(d). В работе также сформулированы аналоги известных законов и правил Гиббса–Коновалова и Гиббса–Розебома для случаев равновесий типа (е) и (f).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили диаграммы десольватации твердых растворов, т.е. диаграммы фазовых равновесий твердое тело–пар в тройных системах типа $CA - C'A - W$ (или фазовых равновесий

$$C_x C'_{1-x} A \cdot q_1 W(\text{solid}) - C_y C'_{1-y} A \cdot q_2 W(\text{solid}) - W(\text{vapor}) ,$$

где C, C', A, W – символы катионов, аниона и растворителя соответственно, q_1, q_2 – число молекул растворителя в сольватированном и несольватированном твердых растворах, $\Delta q = q_1 - q_2 > 0$. В самом общем случае может рассматриваться n -компонентная система с десольватацией $(n-1)$ -компонентного твердого раствора $C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1} A \cdot q_1 W(\text{solid}); \sum_{i=1}^{n-1} X_i = 1$. Понятно, что в десольватирующихся твердых растворах может происходить изовалентное замещение как катиона, так и аниона.

В работе также рассмотрены субсолидусные диаграммы полиморфных превращений твердых растворов (без участия расплавов) бинарных систем типа: $A - B$ (или фазовых равновесий типа: $\alpha - A_x B_{1-x}(\text{solid}) - \beta - A_y B_{1-y}(\text{solid})$, где α, β – символы различных полиморфных модификаций. Возможно рассмотрение $(n-1)$ -компонентной системы с полиморфным превращением $(n-1)$ -компонентного твердого раствора: $\alpha - C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1}(\text{solid})$.

Проводили теоретический анализ диаграмм на основе дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса (уравнений смешения фазового равновесия) в метрике полного и неполного потенциалов Гиббса [9] и анализ полученных результатов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Диаграммы десольватации твердых растворов

Рассмотрим диаграмму фазовых равновесий твердое тело–пар в n -компонентной системе с десольватацией $(n-1)$ -компонентного твердого раствора

$$\begin{aligned} & C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1} A \cdot q_1 (\text{solid} - 1) \rightarrow \\ & \rightarrow C_{v_1}^1 C_{v_2}^2 \dots C_{v_{n-1}}^{n-1} A \cdot q_1 W(\text{solid} - 1') + \\ & + C_{z_1}^1 C_{z_2}^2 \dots C_{z_{n-1}}^{n-1} A \cdot q_2 W(\text{solid} - 2) + \\ & + \Delta q W(\text{vapor}). \end{aligned} \quad (1)$$

Введем в рассмотрение неполный потенциал Гиббса или потенциал Коржинского [11]:

$$G^{(W)} = G - \mu_1 n_1 = \sum_{i=2}^n \mu_i n_i, \quad (2)$$

где μ_i, n_i – химический потенциал и число молей i -го компонента, 1-й номер присвоен растворителю – W .

Введем $(n-2)$ -мерный вектор состава i -й фазы: $Y^{(i)} = (Y_1^{(i)}, Y_2^{(i)} \dots Y_{n-2}^{(i)})$, $Y_j^{(i)}$ – мольная доля j -го компонента в i -ой фазе в неполном бессольватном концентрационном пространстве индексов Йенеке.

Рассмотрим гетерогенное равновесие двух твердых растворов: $\text{solid} - 1 \equiv S_1$, $\text{solid} - 2 \equiv S_2$ и однокомпонентного пара, состоящего из растворителя. В метрике выбранного неполного потенциала Гиббса независимыми параметрами состояния являются температура (T), давление (P), химический потенциал растворителя (μ_w) и индексы Йенеке солевых компонентов твердых растворов $Y_i = n_i / \sum_{j=2}^n n_j$.

Для описания двухфазного равновесия ($S_1 - S_2$) используем дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса в векторно-матричной форме в переменных фазы S_1 (уравнение (3)) и S_2 (уравнение (4)):

$$\begin{aligned} & (\overrightarrow{Y^{(S_2)}} - \overrightarrow{Y^{(S_1)}}) \overrightarrow{G^{(W)(S_1)}} d\overrightarrow{Y^{(S_1)}} = \\ & = S^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} dT - V^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} dP + n_w^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} d\mu_w, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & (\overrightarrow{Y^{(S_1)}} - \overrightarrow{Y^{(S_2)}}) \overrightarrow{G^{(W)(S_2)}} d\overrightarrow{Y^{(S_2)}} = \\ & = S^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} dT - V^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} dP + n_w^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} d\mu_w, \end{aligned} \quad (4)$$

с параметрами:

$$\begin{aligned} \text{a) } S^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} &= S^{(W)(2)} - S^{(W)(1)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_2)}} - \overrightarrow{Y^{(S_1)}} \right) \nabla S^{(W)(S_1)}; \\ \text{b) } S^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} &= S^{(W)(1)} - S^{(W)(2)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_1)}} - \overrightarrow{Y^{(S_2)}} \right) \nabla S^{(W)(S_2)}; \\ \text{c) } V^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} &= V^{(W)(2)} - V^{(W)(1)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_2)}} - \overrightarrow{Y^{(S_1)}} \right) \nabla V^{(W)(S_1)}; \\ \text{d) } V^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} &= V^{(W)(1)} - V^{(W)(2)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_1)}} - \overrightarrow{Y^{(S_2)}} \right) \nabla V^{(W)(S_2)}; \\ \text{e) } n_w^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} &= n_w^{(W)(2)} - n_w^{(W)(1)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_2)}} - \overrightarrow{Y^{(S_1)}} \right) \nabla n_w^{(W)(S_1)}; \\ \text{f) } n_w^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} &= n_w^{(W)(1)} - n_w^{(W)(2)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_1)}} - \overrightarrow{Y^{(S_2)}} \right) \nabla n_w^{(W)(S_2)}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $V^{(W)(\tau)}$, $S^{(W)(\tau)}$, $n_W^{(W)(\tau)}$ – молярный объем, энтропия и число молей растворителя в фазе ($\tau = S_2, S_1$), причем расчет суммарного числа молей компонентов в фазе τ рассчитывается без учета растворителя, т.е. первого компонента. Функции $\nabla V^{(W)(\tau)}$, $\nabla S^{(W)(\tau)}$, $\nabla n_W^{(W)(\tau)}$ представляют собой концентрационные градиенты последних функций с элементами

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial V^{(W)(\tau)}}{\partial Y_i^{(\tau)}} \end{pmatrix}_{T,P,Y_k^{(\tau)}=Y_{i,n,\mu_W}^{(\tau)}}, \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial S^{(W)(\tau)}}{\partial Y_i^{(\tau)}} \end{pmatrix}_{T,P,Y_k^{(\tau)}=Y_{i,n,\mu_W}^{(\tau)}}, \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial n_W^{(W)(\tau)}}{\partial Y_i^{(\tau)}} \end{pmatrix}_{T,P,Y_k^{(\tau)}=Y_{i,n,\mu_W}^{(\tau)}}$$

соответственно. Вектор $\overrightarrow{Y^{(\tau)}}$ характеризует положение фигуративной точки фазы τ в бессольватном концентрационном пространстве, вектор $d\overrightarrow{Y^{(\tau)}}$ описывает смещение $\overrightarrow{Y^{(\tau)}}$ при смещении двухфазного равновесия; оператор $G^{(W)(\tau)}$ соответствует матрице вторых производных $G_{ij}^{(W)(\tau)}$:

$$G_{ij}^{(W)(\tau)} = \left(\frac{\partial^2 G^{(W)(\tau)}}{\partial Y_i^{(\tau)} \partial Y_j^{(\tau)}} \right)_{T,P,Y_k^{(\tau)}=Y_{j,n,\mu_W}^{(\tau)}} \quad (6)$$

где $G^{(W)(\tau)}$ – молярный неполный потенциал Гиббса фазы τ , рассчитывается без учета числа молей растворителя. Согласно критериям диффузионной устойчивости твердых растворов, оператор $G^{(W)(\tau)}$ и соответствующая квадратичная форма невырождены, а матрица, соответствующая $G^{(W)(\tau)}$, определена положительно:

$$[d^2 G^{(\tau)}]_{T,P,\mu_W} = \sum_{i=2}^{n-1} \sum_{j=2}^{n-1} G_{ij}^{(W)(\tau)} dY_i^{(\tau)} dY_j^{(\tau)} > 0 \quad (7)$$

и, согласно теореме Сильвестра, все миноры главной диагонали также должны быть определены положительно [8–10]:

$$\Delta_{n-1}^{(W)(\tau)} = \begin{vmatrix} G_{11}^{(W)(\tau)} & \dots & G_{1n-2}^{(W)(\tau)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{n-11}^{(W)(\tau)} & \dots & G_{n-1n-1}^{(W)(\tau)} \end{vmatrix} > 0;$$

$$\Delta_{n-2}^{(W)(\tau)} = \begin{vmatrix} G_{11}^{(W)(\tau)} & \dots & G_{1n-2}^{(W)(\tau)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{n-21}^{(W)(\tau)} & \dots & G_{n-2n-2}^{(W)(\tau)} \end{vmatrix} > 0 \dots;$$

$$\dots; \Delta_2^{(W)(\tau)} = \begin{vmatrix} G_{ii}^{(W)(\tau)} & G_{ij}^{(W)(\tau)} \\ G_{ji}^{(W)(\tau)} & G_{jj}^{(W)(\tau)} \end{vmatrix} > 0; \quad (8)$$

$$\Delta_1^{(W)(\tau)} = G_{ii}^{(W)(\tau)} > 0$$

Параметры $S^{(W)(S_i \rightarrow S_j)}$; $V^{(W)(S_i \rightarrow S_j)}$; $n_W^{(W)(S_i \rightarrow S_j)}$ по физическому смыслу представляют собой фазовые эффекты – изменение энтропии, объема и числа молей растворителя в процессе изотермо-изобарно-изопотенциального (по растворителю) образования 1 моля фазы S_j из бесконечно большой массы фазы S_i .

В качестве частного случая рассмотрим тройную систему в условиях $dT = dP = 0$ и перепишем систему (3), (4) с учетом $n_W^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} = \Delta q$; $n_W^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} = -\Delta q$. В этих условиях все векторы и матрицы в (3), (4) преобразуются в скаляры:

$$\begin{aligned} (Y_1^{(S_2)} - Y_1^{(S_1)}) G_{11}^{(W)(S_1)} dY_1^{(S_1)} &= \Delta q d\mu_W; \\ (Y_1^{(S_1)} - Y_1^{(S_2)}) G_{11}^{(W)(S_2)} dY_1^{(S_2)} &= -\Delta q d\mu_W \end{aligned} \quad (9)$$

Учтем, что в условиях идеальности паровой фазы, состоящей только из растворителя W , его химический потенциал μ_W , активность a_W и парциальное давление P_W изменяются симбатно:

$$(d\mu_W)_{P,T} = RT(da_W)_{P,T} / a_W = RTP_W^0(dP_W)_{P,T} / P_W$$

(P_W^0 – давление пара над чистым растворителем). Тогда из уравнений (9) можно сформулировать сразу три правила – аналога трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома:

$$\text{I. } (dY_1^{(S_i)} / d\mu_W)_{P,T} > 0 (i = 1, 2), \quad \text{если } Y_1^{(S_2)} > Y_1^{(S_1)}. \quad (10.1)$$

При увеличении парциального давления растворителя в равновесных твердых растворах увеличивается содержание того солевого компонента, содержание которого в десольватированном твердом растворе больше, чем в сольватированном.

$$\text{II. } (dY_1^{(S_i)} / d\mu_W)_{P,T} = 0 (i = 1, 2), \quad \text{если } Y_1^{(S_2)} = Y_1^{(S_1)}. \quad (10.2)$$

Парциальное давление растворителя проходит через экстремум, если бессольватные составы десольватированных и сольватированных твердых растворов совпадают. Назовем их по аналогии с азеотропами (кипящий без изменения) асольватропами (сольватирующийся без изменения).

$$\text{III. } (dY_1^{(S_1)} / dY_1^{(S_2)})_{P,T} > 0. \quad (10.3)$$

При десольватации твердых растворов бессольватные составы десольватированного и сольватированного твердых растворов изменяются симбатно.

При анализе уравнений (3), (4) видно, что I и III положения справедливы только для тройных систем, а II – для произвольных n -компонентных: $(d\mu_W)_{P,T} = 0$, если $Y^{(S_2)} = Y^{(S_1)}$.

Диаграммы полиморфных превращений твердых растворов

В настоящем разделе продемонстрирован топологический изоморфизм диаграмм десольватации твердых растворов в n -компонентных системах в переменных химический потенциал растворителя $(\mu_{W,P,T})$ –состав в бессольватном сокращенном концентрационном пространстве индексов Йенке (Y) и диаграмм полиморфных превращений твердых растворов в $(n-1)$ -компонентных системах в переменных температура (T_P) –состав в полном концентрационном пространстве мольных долей (X) . Этот изоморфизм является прямым следствием полной изоструктурности дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Вальса в метриках неполного $(G^{(W)})$ и полного (G) потенциалов Гиббса. Рассмотрим полиморфное превращение $(n-1)$ -компонентного твердого раствора $C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1}$, примем, что α и β – низкотемпературная и высокотемпературная модификации соответственно:

$$\begin{aligned} & C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1} (\alpha - \text{solid}) \rightarrow \\ & \rightarrow C_{v_1}^1 C_{v_2}^2 \dots C_{v_{n-1}}^{n-1} (\alpha - \text{solid}') + \\ & + C_{z_1}^1 C_{z_2}^2 \dots C_{z_{n-1}}^{n-1} (\beta - \text{solid}). \end{aligned} \quad (11)$$

Рассмотрим дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Вальса фазового равновесия двух твердых растворов: $\alpha - \text{solid} \equiv \alpha - S$ и $\beta - \text{solid} \equiv \beta - S$:

$$\begin{aligned} & \left(\overrightarrow{X^{(\beta-S)}} - \overrightarrow{X^{(\alpha-S)}} \right) \overrightarrow{G^{(\alpha-S)}} dX^{(\alpha-S)} =, \quad (12) \\ & = S^{(\alpha-S-\beta-S)} dT - V^{(\alpha-S-\beta-S)} dP \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left(\overrightarrow{X^{(\alpha-S)}} - \overrightarrow{X^{(\beta-S)}} \right) \overrightarrow{G^{(\beta-S)}} dX^{(\beta-S)} =. \quad (13) \\ & = S^{(\beta-S-\alpha-S)} dT - V^{(\beta-S-\alpha-S)} dP \end{aligned}$$

Физический смысл и определение фазовых эффектов $S^{(\alpha-S-\beta-S)}$, $S^{(\beta-S-\alpha-S)}$, $V^{(\alpha-S-\beta-S)}$, $V^{(\beta-S-\alpha-S)}$ и операторов, соответствующих матрицам вторых производных $\overrightarrow{G^{(\alpha-S)}}$, $\overrightarrow{G^{(\beta-S)}}$, абсолютно аналогичны физическому смыслу параметров $S^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)}$, $S^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)}$, $V^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)}$, $V^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)}$ в системе уравнений (5), и операторов, соответствующих матрицам вторых производных $\overrightarrow{G^{(W)(S_1)}}$, $\overrightarrow{G^{(W)(S_2)}}$ в уравнении (6), за исключением того, что в нашем рассмотрении при расчете учитываются все компоненты системы, включая растворитель. Согласно критериям диффузионной устойчивости твердых растворов, оператор $\overrightarrow{G^{(T)}}$ и соответствующая квадратичная форма не выражены, а матрица, соответствующая $\overrightarrow{G^{(T)}}$ определена положительно, как и миноры ее главных диагоналей (уравнение (8)).

Перейдем теперь к рассмотрению бинарных систем в условиях постоянства P и получим систему двух скалярных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} & (X_1^{(\beta-S)} - X_1^{(\alpha-S)}) G_{11}^{(\alpha-S)} dX_1^{(\alpha-S)} =, \quad (14.1) \\ & = S^{(\alpha-S-\beta-S)} dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (X_1^{(\alpha-S)} - X_1^{(\beta-S)}) G_{11}^{(\beta-S)} dX_1^{(\beta-S)} =. \quad (14.2) \\ & = S^{(\beta-S-\alpha-S)} dT \end{aligned}$$

Исходя из физического смысла, понятно, что $S^{(\alpha-S-\beta-S)} > 0$; $S^{(\beta-S-\alpha-S)} < 0$. Тогда мы снова можем сформулировать три правила – аналога трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома:

$$\begin{aligned} \text{I. } & (dX_1^{(S_i)} / dT)_P > 0 (i=1,2), \\ & \text{если } X_1^{(\alpha-S)} > X_1^{(\beta-S)}. \end{aligned} \quad (15.1)$$

При увеличении температуры в равновесных твердых растворах увеличивается содержание того компонента, содержание которого в низкотемпературной модификации больше, чем в высокотемпературной.

$$\text{II. } (dX_1^{(i-s)}/dT)_p = 0 \quad (i = \alpha, \beta),$$

если $X_1^{(\alpha-s)} = X_1^{(\beta-s)}$.

$$(15.2)$$

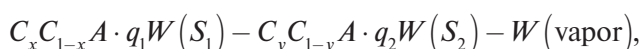
Температура сосуществования твердых растворов проходит через экстремум, если составы низкотемпературной и высокотемпературной модификаций совпадают. Назовем их по аналогии с азеотропами аполиморфотропами (изменяющий модификацию без изменения состава).

$$\text{III. } (dX_1^{(\alpha-s)}/dX_1^{(\beta-s)})_p > 0. \quad (15.3)$$

При полиморфном модифицировании твердых растворов составы низкотемпературной и высокотемпературной модификаций изменяются симбатно. При анализе уравнений (12), (13) снова видно, что положения I и III справедливы только для бинарных систем, а II – для произвольных n -компонентных систем: $(dT)_p = 0$, если $X^{(\alpha-s)} = X^{(\beta-s)}$.

РАСЧЕТНАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим тройную систему CA–C'A–W (фазовые равновесия типа



$q_1 > q_2$). Сразу следует отметить, что в литературе авторами практически не найдено прямых экспериментальных данных по изучению фазовых равновесий рассматриваемого типа ни в тройных, ни тем более в многокомпонентных системах. Единственным исключением является работа [5], цитированная далее в работе [6]. Однако, как отмечено выше, эти данные не представляются нам сколько-нибудь надежными, поскольку точно определить начальный момент сольватации твердых растворов при повышении парциального давления растворителя или начальный момент десольватации при его понижении экспериментальными методами столетней давности было практически невозможно. Таким образом, далее речь пойдет о термодинамическом расчете рассматриваемых диаграмм. Определим упругость диссоциации кристаллогидратов: $CA \cdot q_1 W \rightarrow CA \cdot q_2 W + \Delta q W - P_w^1$, $C'A \cdot q_1 W \rightarrow C'A \cdot q_2 W + \Delta q W - P_w^2$. Введем функции:

$$\begin{aligned} \exp[\Delta \ln \text{ПР}/\Delta q] \cdot P_w^0 &= P_w^1; \\ \exp[\Delta \ln \text{ПР}'/\Delta q] \cdot P_w^0 &= P_w^2, \end{aligned} \quad (16)$$

где P_w^0 – давление пара над чистым растворителем, например, если

$$W = \text{H}_2\text{O}, T = 25^\circ \text{C} :$$

$$P_w^0 = 23.76 \text{ mm Hg};$$

$$\Delta \ln \text{ПР} = \ln \text{ПР}(CA \cdot q_1 W) - \ln \text{ПР}(CA \cdot q_2 W);$$

$$\Delta \ln \text{ПР}' = \ln \text{ПР}(C'A \cdot q_1 W) - \ln \text{ПР}(C'A \cdot q_2 W);$$

$\ln \text{ПР}(C^j A \cdot q_i W)$ – термодинамическое произведение растворимости кристаллосольвата $C^j A \cdot q_i W$, вычисленное с учетом коэффициентов активности всех компонентов насыщенного раствора. Вполне понятно, что:

$$\ln \text{ПР}(C^j A \cdot q_i W) = \ln a_{C^j A}^{(s)} + q_i \ln a_W^{(s)}, \quad (17)$$

где $a_k^{(s)}$ – активность k -го компонента насыщенного раствора.

Диаграммы десольватации идеальных твердых растворов

Этот случай встречается в системах рассматриваемого типа нередко. Для этого достаточно относительной близости параметров кристаллической решетки компонентов твердого раствора. Рассмотрим, например, твердые растворы $(\text{Pr}_x \text{Nd}_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}; n = 6, 7)$ в рамках модели регулярных твердых растворов изовалентного замещения-LDM (см., например, [12–14]). В этих работах показано, что регулярный параметр неидеальности в твердых растворах изовалентного замещения коррелирует с квадратом разницы в периодах кристаллических решеток компонентов твердого раствора:

$$\frac{\alpha^{(s)}}{RT} = Z \left[H_{CA}^{(0)} + H_{CA}^{(0)} \right] [\Delta a / \Sigma a]^2, \quad (18)$$

где Δa – разница в периодах решеток CA и C'A; Σa – их сумма; $H_{CA}^{(0)}$ и $H_{CA}^{(0)}$ – стандартные теплоты образования компонентов твердого раствора; Z – размерный параметр, зависящий от единиц измерения параметров в уравнении (18) и типа симметрии кристаллической решетки. Авторы [15] отмечают, что разница Δa в ионных радиусах Pr^{3+} и Nd^{3+} в кристалли-

ческой решетке, а значит и Δa в соединениях $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 7$) составляет $\Delta a \sim 0.001$ нм. Следовательно,

$$\left[\frac{\Delta a}{\sum a^2} \right] \sim 0.0003 \text{ отн. ед.},$$

что отвечает значению

$$\frac{\alpha^{(s)}}{RT} \leq 0.01 \text{ отн. ед.},$$

т.е. оба твердых раствора можно без какого-либо ущерба точности считать идеальными:

$$\frac{\alpha^{(s)}}{RT} \sim 0.0.$$

Аналогичная картина наблюдается, например, и для твердых растворов на основе пары катионов Ni^{2+} , Co^{2+} ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 6, 7$) и др. Используя уравнения фазового равновесия относительно двух пар связанных десольватацией компонентов идеальных твердых растворов [7], получаем систему двух уравнений:

$$\begin{aligned} [P_w / P_w^1]^{\Delta q} &= Y_1^{(S_1)} / Y_1^{(S_2)} \\ [P_w / P_w^2]^{\Delta q} &= (1 - Y_1^{(S_1)}) / (1 - Y_1^{(S_2)}), \end{aligned} \quad (19)$$

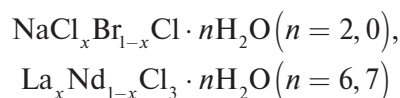
где P_w – парциальное давление растворителя над идеальными равновесными друг с другом сольватированным и десольватированным твердыми растворами. Система (18) элементарно разрешается в явном виде с построением кривой десольватации и кривой сольватации твердых растворов, т.е. зависимостей $P_w(Y_1^{(S_1)})$ и $P_w(Y_1^{(S_2)})$ соответственно:

$$\begin{aligned} P_w &= [(P_w^1)^{\Delta q} Y_1^{(S_1)} + (P_w^2)^{\Delta q} (1 - Y_1^{(S_1)})]^{1/\Delta q}, \\ P_w &= [(P_w^1)^{-\Delta q} Y_1^{(S_2)} + (P_w^2)^{-\Delta q} (1 - Y_1^{(S_2)})]^{-1/\Delta q}. \end{aligned} \quad (20)$$

Ясно, что этот случай не допускает существования асольватропов, т.е. точек с экстремумами P_w .

Диаграммы десольватации неидеальных твердых растворов

Такой тип равновесий твердых растворов также встречается довольно часто, хотя прямых экспериментальных данных о фазовых равновесиях нами в литературе не обнаружено, за исключением вышеупомянутой работы [5]. Рассмотрим, например, твердые растворы



и др. В этом случае условия фазового равновесия сольватированных и десольватированных компонентов кристаллосольватов сводятся к системе двух, в общем случае трансцендентных, уравнений относительно $Y_1^{(S_1)}, Y_1^{(S_2)}$ [7]. Например, для случая регулярных твердых растворов система принимает вид:

$$\begin{aligned} [P_w / P_w^1]^{\Delta q} &= [Y_1^{(S_1)} / Y_1^{(S_2)}] \times \\ &\times \exp\left[\alpha_1^{(s)}(1 - Y_1^{(S_1)})^2 / \alpha_2^{(s)}(1 - Y_1^{(S_2)})^2\right] \\ [P_w / P_w^2]^{\Delta q} &= [(1 - Y_1^{(S_1)}) / (1 - Y_1^{(S_2)})] \times \\ &\times \exp\left[\alpha_1^{(s)} Y_1^{(S_1)^2} / \alpha_2^{(s)} Y_1^{(S_2)^2}\right], \end{aligned} \quad (21)$$

где $\alpha_1^{(s)}, \alpha_2^{(s)}$ – регулярные параметры неидеальности твердых растворов $C_x C'_{1-x} A \cdot q_1 W$ и $C_y C'_{1-y} A \cdot q_2 W$ соответственно. Решение систем типа (21) возможно только численно, например методом Ньютона (см. работу [9]). В результате могут быть рассчитаны кривые десольватации и кривые сольватации твердых растворов, т.е. зависимости $P_w(Y_1^{(S_1)})$ и $P_w(Y_1^{(S_2)})$ соответственно. Этот случай (в случае неидеальности хотя бы одного из твердых растворов) допускает существование асольватропов – точек с экстремумами P_w . Более того, координату переменной состава, отвечающего асольватропу $Y_1^{(\text{extr})}$, легко выразить в явном виде из системы (21):

$$Y_1^{(\text{extr})} = 1/2 + RT \Delta q \ln(P_w^2 / P_w^1) / (\alpha_1^{(s)} - \alpha_2^{(s)}). \quad (22)$$

Любопытно отметить, что положение асольватропа на диаграмме, согласно уравнению (22), зависит не от регулярных параметров неидеальности каждого их двух растворов, а от их разности $(\alpha_1^{(s)} - \alpha_2^{(s)})$. Если абсолютное значение такой разности относительно мало $\alpha_1^{(s)} - \alpha_2^{(s)} < \epsilon$, то само наличие экстремума $P_w(Y_1^{(S_i)})$ в физической доступной области на диаграмме $0 < Y_1^{(\text{extr})} < 1$ становится практически невероятным. По своему физическому смыслу параметры десольватированного и несольватированного твердых растворов должны быть очень близки: $\alpha_1^{(s)} \sim \alpha_2^{(s)}$ (в частности, если оба идеальны, $\alpha_1^{(s)} = \alpha_2^{(s)} = 0$), поскольку оба этих параметра [12–14] соответствуют энергии взаимного обмена $C \rightarrow C'$ в твердых растворах $C_x C'_{1-x} A \cdot q_i W$. Вполне естественно предположить, что энергия такой замены валентных связей (ионных или ковалентных)

должна слабо зависеть от кристаллосольватного окружения остова $C_x C'_{1-x}$. А независимо от числа кристаллосольватных молекул растворителя $q_i W$, связанного с остовом значительно менее энергоемкими взаимодействиями. Поэтому, например, можно считать, что

$$\alpha^{(s)}[\text{NaCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \sim \alpha^{(s)}[\text{NaCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl}].$$

Более того, авторами показано, что такой параметр неидеальности твердых растворов одного валентного типа $\text{MeCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ практически не зависит не только от типа сингонии твердого раствора, но и от вида

$$\text{Me} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Na} : \alpha^{(s)}[\text{MeCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}] = 3.7 \pm 0.1 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, само наличие асольватропов в системах рассматриваемого типа крайне маловероятно (хотя и возможно, что будет показано

ниже). Так что сама оригинальная постановка задачи Г. Тамманом [5, 6] “о зависимости максимального давления смешанных кристаллов от их концентрации” является, на наш взгляд, в существенной степени умозрительной.

Диаграммы полиморфных превращений твердых растворов

Экспериментальных данных по фазовым диаграммам такого типа (или субсолидным фрагментам диаграмм плавкости) в бинарных системах сравнительно много, особенно в системах с высокотемпературными равновесиями, и число их исчисляется десятками и сотнями [16–18]. Естественно, что для демонстрации выполнимости аналогов законов Гиббса–Коновалова и правил Гиббса–Розебома, а также полного изоморфизма фазовых диаграмм разного типа авторы будут пользоваться прямыми экспериментальными данными.

Таблица 1. Термодинамические потенциалы твердых фаз в условиях десольватации твердых растворов при 25°C

Кристаллосольват	ln	$P_w^0, \ll \text{Hg}$	Кристаллосольват	ln	$P_w^0, \ll \text{Hg}$
$\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9.74	23.76	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–5.07	23.76
$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.00		$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–4.78	
$\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.91		$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–4.50	
$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10.44		$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–4.66	
$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.61		$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.76	
NaCl	3.65		NaBr	6.78	
$\text{C}_{60} \cdot 2\sigma^- \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	–6.35	9.17	$\text{C}_{70} \cdot 2\sigma^- \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	–5.84	9.17
C_{60}	–6.17		C_{70}	–5.98	

Таблица 2. Регулярные параметры неидеальности твердых растворов ($\alpha^{(s)}$) при 25°C

Твердый раствор	$\alpha^{(s)}$, кДж/моль	Твердый раствор	$\alpha^{(s)}$, кДж/моль
$\text{Pr}_x \text{Nd}_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0	$\text{Ni}_x \text{Co}_{1-x} \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0
$\text{Pr}_x \text{Nd}_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0	$\text{Ni}_x \text{Co}_{1-x} \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0
$\text{NaCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.7	$\text{NH}_4 \text{Cl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl}$ (куб.)	3.8
$\text{NaCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl}$	3.7	$\text{NH}_4 \text{Cl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl}$ (гранецентр. куб.)	3.7
$\text{KCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl}$ (куб.)	3.6	$(\text{C}_{60})_x (\text{C}_{70})_{1-x}$	2.1
$\text{KCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl}$ (гранецентр. куб.)	3.6	$(\text{C}_{60})_x (\text{C}_{70})_{1-x} \cdot 2\sigma^- \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	2.1

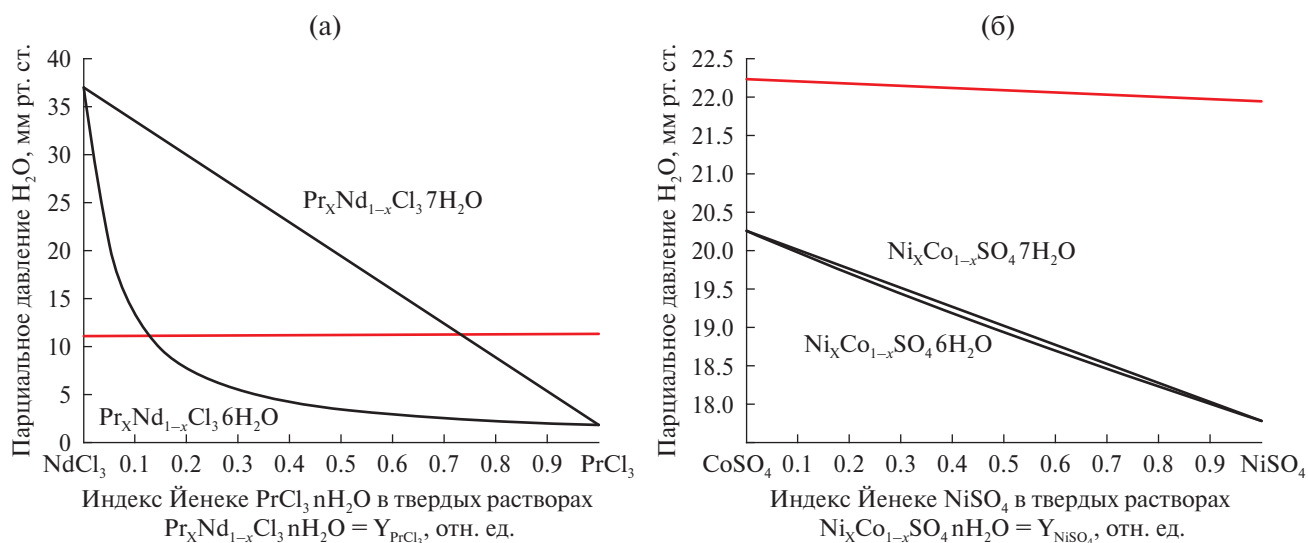


Рис. 1. Диаграммы десольватации идеальных твердых растворов на примере тройных систем $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (справа) при 25°C . Красным цветом представлена зависимость парциального давления растворителя над насыщенными жидкими растворами (на диаграммах растворимости соответствующих систем)

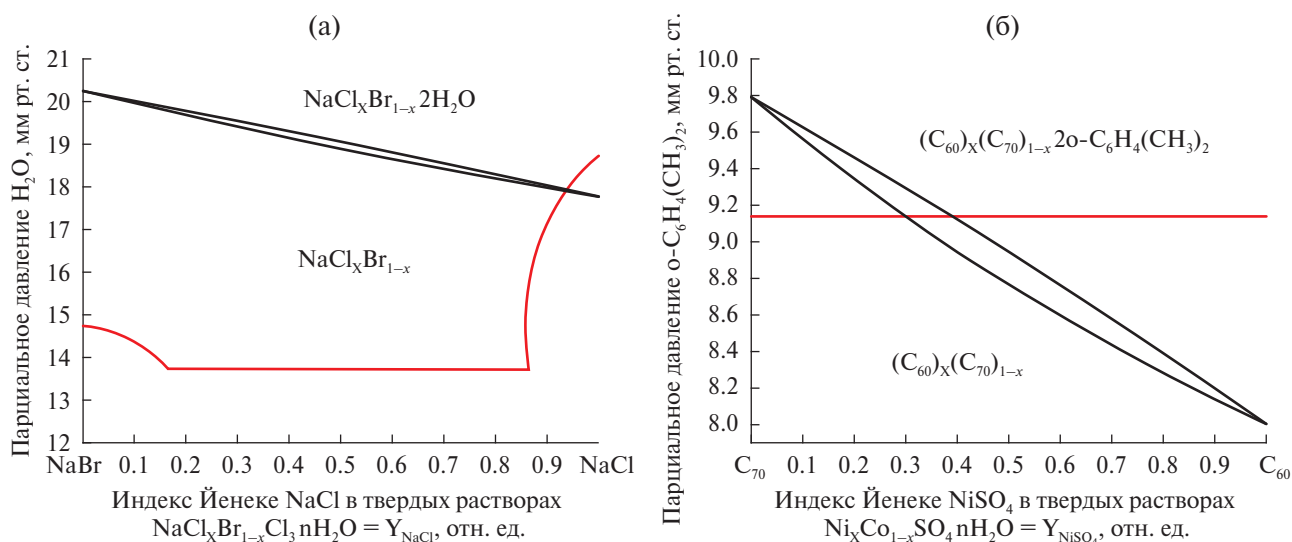


Рис. 2. Диаграммы десольватации неидеальных (регулярных) твердых растворов на примере тройных систем $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{Cl} - \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $(\text{C}_{60})_x(\text{C}_{70})_{1-x} - (\text{C}_{60})_x(\text{C}_{70})_{1-x} \cdot 2o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 - o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (справа) при 25°C (черные линии – расчет диаграмм десольватации твердых растворов). Красным цветом представлена зависимость парциального давления растворителя над насыщенными жидкими растворами (на диаграммах растворимости соответствующих систем)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в предыдущих разделах, для расчета диаграмм десольватации твердых растворов (кривой десольватации и сольватации, т.е. зависимостей $P_w(Y_1^{(S_1)})$ и $P_w(Y_1^{(S_2)})$) всегда необходимы данные об упругости диссоциации обоих кристаллосольватов, формирующих растворы ($P_w^i (i = 1, 2)$), и давления пара над чистым растворителем (P_w^0) (уравнения (20), (21)). Для

вычисления значений P_w^i необходимы данные о термодинамических потенциалах обоих кристаллосольватов $\ln \text{ПР}(CA \cdot q_1W)$ и $\ln \text{ПР}(CA \cdot q_2W)$ (уравнение (16)). Эти данные вычислены из результатов по растворимости кристаллосольватов [1–3, 19–26] и представлены в табл. 1 для систем, выбранных авторами для демонстрации.

Для расчета диаграмм десольватации неидеальных твердых растворов дополнительно тре-

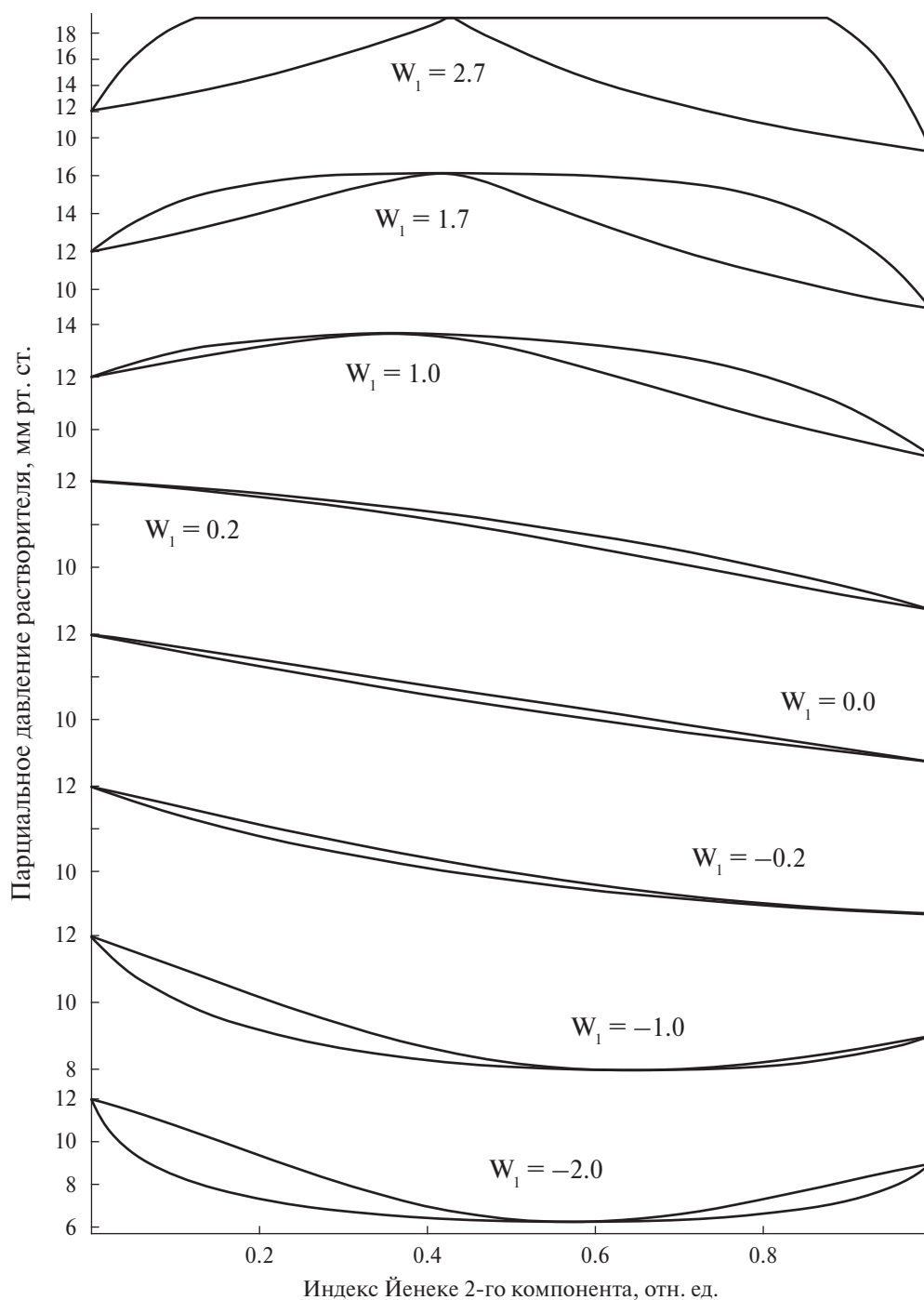


Рис. 3. Эволюция фазовых диаграмм десольватации твердых растворов при условии, что сольватированный твердый раствор регулярен, а десольватированный – идеален (черные линии – расчет диаграмм десольватации твердых растворов). W_1 – приведенный параметр модели регулярного раствора $W_1 = \alpha_2^{(s)} / RT; \alpha_1^{(s)} = 0$.

буются параметры неидеальности твердых растворов (в нашем случае выбраны регулярные параметры $\alpha^{(s)}$), которые представлены в табл. 2 и были вычислены авторами из данных по растворимости.

Диаграммы десольватации идеальных твердых растворов на примере тройных систем $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C представлены на рис. 1.

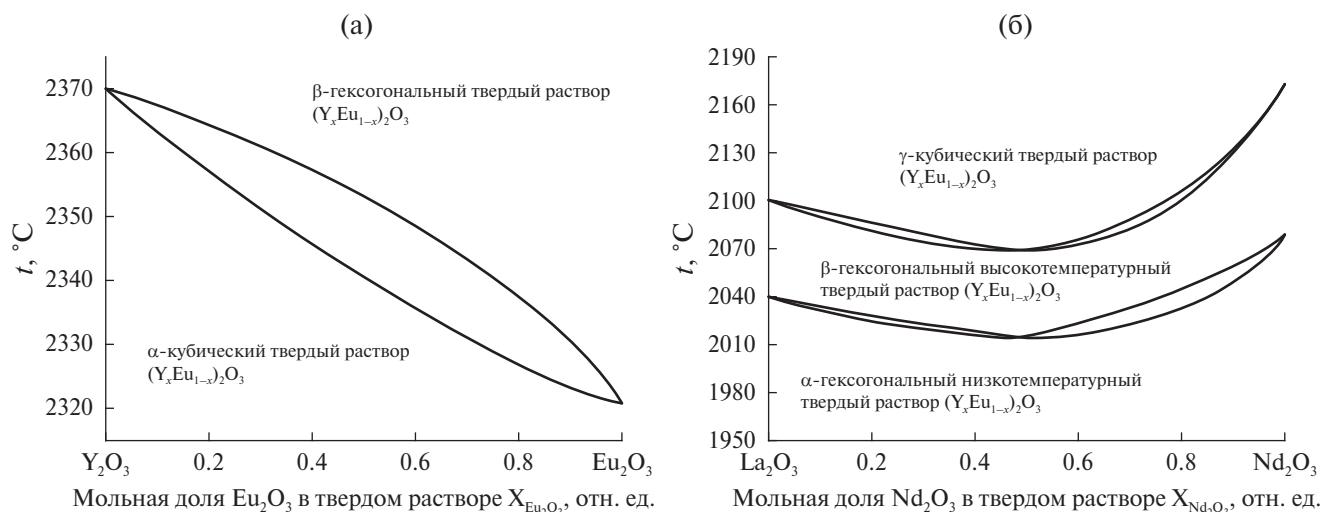
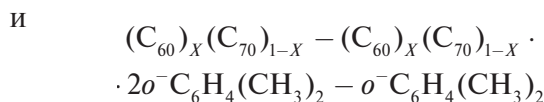


Рис. 4. Диаграммы полиморфных превращений твердых растворов в системах $(Y_x\text{Eu}_{1-x})_2\text{O}_3$ (слева) и $(\text{La}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{O}_3$ (справа) (черные линии по равновесиям полиморфных модификаций твердых растворов – экспериментальные данные работ [30–33])

Диаграммы десольватации неидеальных (регулярных) твердых растворов на примере тройных систем



при 25°C представлены на рис. 2.

Чтобы продемонстрировать, что существует принципиальная возможность реализации асольватропов на диаграммах рассмотренного типа, на рис. 3 представлена эволюция фазовых диаграмм десольватации твердых растворов при условии, что сольватированный твердый раствор регулярен, а десольватированный – идеален (W_1 – приведенный параметр модели регулярного раствора, $W_1 = \alpha_2^{(s)} / RT; \alpha_1^{(s)} = 0, \Delta q = 1$). При этом были выбраны произвольные, но одинаковые для всех диаграмм значения $P_w^1 = 12.0 \ll \text{Hg}; P_w^2 = 9.5 \ll \text{Hg}$.

Хорошо видно, что при $W_1 = -2, -1, 1$ отн. ед. в системе реализуется асольватроп, в первых двух случаях – с минимумом P_w , в последнем случае – с максимумом P_w . При значениях $W_1 = 1.7, 2.7$ отн. ед. в системе реализуется расщавление в фазе неидеального раствора по причине диффузионной неустойчивости последнего [8, 10]. Аналогичные зеркально-симметричные диаграммы десольватации твердых растворов реализуются и при $W_1 = \alpha_1^{(s)} / RT; \alpha_2^{(s)} = 0$. Как

хорошо видно из рис. 1–3, все диаграммы полностью согласуются с установленными выше (10.1–10.3) аналогами трех законов Гиббса–Коновалова и трех правил Гиббса–Розебома.

На рис. 4 в качестве примера, доказывающего топологический изоморфизм диаграмм десольватации твердых растворов в тройных системах и диаграмм полиморфных превращений твердых растворов в бинарных системах, представлены

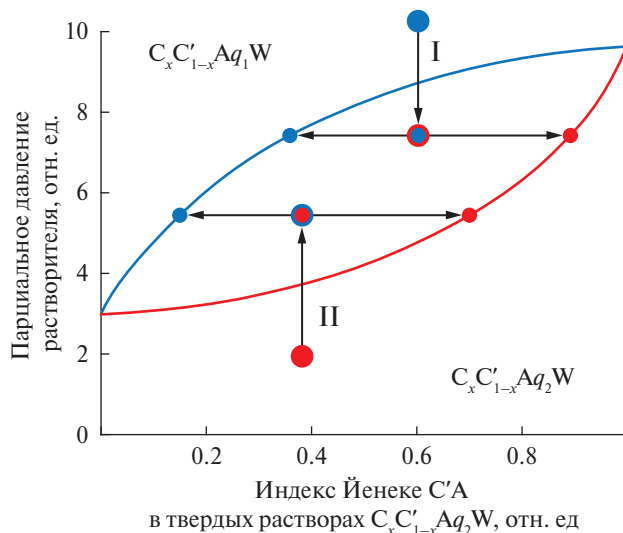


Рис. 5. Схема процессов разделения солевых компонентов в ходе сольватации–десольватации твердых растворов при повышении–понижении парциального давления паров растворителя (голубым цветом представлены составы сольватированного раствора $C_xC'_{1-x} \cdot q_1W$, красным цветом – составы десольватированного раствора $C_xC'_{1-x} \cdot q_2W$ ($q_1 > q_2$)).

две диаграммы: без экстремумов температур сосуществования (T_p) и с точками апотиморфотропов – экстремумами T_p .

Из рис. 4 видно, что представленные диаграммы также полностью согласуются с установленными выше (15.1–15.3) аналогами трех законов Гиббса–Коновалова и трех правил Гиббса–Розебома.

Отдельно остановимся на потенциально реализуемой схеме процессов разделения солевых компонентов в ходе сольватации–десольватации твердых растворов при повышении (процесс II на рис. 5) или понижении (процесс I на рис. 5) парциального давления паров растворителя.

Голубым цветом (кривая десольватации на рис. 5) выделены составы сольватированного раствора $C_x C'_{1-x} \cdot q_1 W$, красным цветом (кривая сольватации на рис. 5) – составы десольватированного раствора $C_x C'_{1-x} \cdot q_2 W$. Сразу отметим, что подобное разделение, насколько известно авторам, ранее не проводили, в отличие от хорошо и давно известных открытых фазовых процессов разделения в ходе реализации равновесий жидкость–пар (политермическая или полибарическая ректификация) или твердое тело–расплав (направленная кристаллизация, зонная плавка или кристаллизационная колонна) [9, 13, 14].

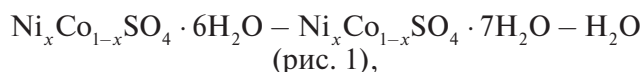
Отметим, что идея кристаллизационной колонны из-за практической сложности, как правило, не реализуется.

В отличие от указанных классических методов разделения компонентов фаз переменного состава, предлагаемый метод обладает рядом специфических характеристик, в целом усложняющих техническую реализацию процесса:

1. Изменение парциального давления пара растворителя в изотермических условиях технически организовать сравнительно просто. Однако сам процесс сольватации твердых растворов при повышении давления, который сопровождается изменением состава как образующегося сольватированного твердого раствора, так и самого десольватированного твердого раствора, происходит по механизму твердофазной диффузии, т.е. требует достаточного времени. Пространственно сольватация может проходить только на поверхности кристаллов, как схематически показано на рис. 5 (путь II). Абсолютно также протекает процесс десольватации твердых растворов при понижении давления (путь I на

рис. 5). В любом случае такие процессы фазового разделения растянуты во времени и в процессе разделения не равновесны по сути.

2. На многих диаграммах, например



и

$$(C_{60})_x (C_{70})_{1-x} - (C_{60})_x (C_{70})_{1-x} \cdot 2o \quad C_6 H_4 (CH_3)_2 - o - C_6 H_4 (CH_3)_2,$$

реализуется сравнительно узкая двухфазная область, когда составы сольватированного и десольватированного твердых растворов достаточно близки (рис. 2). Понятно, что фазовое обогащение в таких системах предлагаемым методом неэффективно. Любопытно, что эффективность разделения предлагаемым методом определяется не свойствами твердых растворов, а разницей в упругости диссоциации их кристаллосольватных компонентов ($P_w^2 \neq P_w^1$). Чем больше их разность, тем эффективнее разделение, см. диаграмму $\text{Pr}_x \text{Nd}_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Pr}_x \text{Nd}_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1).

3. Сама возможность предлагаемого разделения связана с соотношением парциальных давлений над десольватированными твердыми растворами и насыщенными жидкими растворами в тех же системах (на рис. 1, 2 показаны красным цветом), т.е. наложением диаграммы растворимости на диаграмму десольватации твердых растворов. Следует отметить, что диапазон изменения парциальных давлений растворителя над насыщенными жидкими растворами практически всегда несопоставимо меньше, чем над десольватированными твердыми растворами. Если давление пара над жидкими растворами выше, чем над твердыми, например



и

$$(C_{60})_x (C_{70})_{1-x} - (C_{60})_x (C_{70})_{1-x} \cdot 2o^- \quad C_6 H_4 (CH_3)_2 - o^- \quad C_6 H_4 (CH_3)_2,$$

это никак не ограничивает предлагаемый метод разделения. А если давление пара над жидкими растворами ниже, чем над твердыми, например $\text{NaCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl} - \text{NaCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, такое разделение становится невозможным, так как при давлениях, необходимых для диссоциации

твердых растворов, над твердыми растворами автоматически начнется образование насыщенных жидких растворов за счет изопиестической перекачки растворителя из паровой фазы [27]. В случае, когда давление пара растворителя на обеих диаграммах сопоставимо (диаграммы накладываются друг на друга), например



область низких давлений (ниже красной кривой) доступна для разделения компонентов в ходе процессов сольватации–десольватации, а область высоких давлений (выше красной кривой) для таких процессов недоступна вследствие образования насыщенных растворов (рис. 1).

4. Создать непрерывный цикл разделения компонентов на основе открытых фазовых процессов сольватации–десольватации не представляется возможным (как удастся сделать в случае ректификационной или кристаллизационной колонны [27–39]), можно лишь предложить циклический фазовый процесс по аналогии с зонной плавкой (например, [40, 41]).

5. Рассмотрим алгоритм разделения растворенных компонентов.

5.1. Первый шаг разделения. При проведении первого цикла сольватации (при повышении парциального давления паров растворителя над несольватированным твердым раствором до $P_w^{5.1}$ и выдерживании гетерогенной системы в течение некоторого времени, достаточного для установления равновесия) кристаллы заливаются некоторым объемом растворителя, поверхностный сольватированный слой твердого раствора растворяется, жидкий насыщенный раствор удаляется при фильтрации и сушится. Таким образом, новый твердый раствор будет обогащен компонентом твердого раствора с меньшим давлением пара диссоциации кристаллосольвата.

5.2. Второй шаг разделения. Далее система откачивается и вновь приводится к большему парциальному давлению растворителя $P_w^{5.2} > P_w^{5.1}$. Новый твердый раствор выдерживается в течение некоторого времени, затем снова заливается некоторым объемом растворителя, поверхностный сольватированный слой нового твердого раствора растворяется, далее новый насыщенный раствор удаляется при фильтрации и сушится. Такой твердый раствор будет еще более обогащен компонентом твердого раствора

с меньшим давлением пара диссоциации кристаллосольвата.

5.3. Далее подобный процесс повторяется многократно при повышении парциального давления растворителя $P_w^{5.i+1} > P_w^{5.i}$.

6. При этом все оставшиеся после фильтрации твердые растворы, нерастворенные при добавлении растворителя (обогащенные компонентом твердого раствора с большим давлением пара диссоциации кристаллосольвата), аккумулируются отдельно для последующего обогащения при понижении парциального давления пара растворителя $P_w^{6.2} < P_w^{6.1} \dots P_w^{6.i+1} < P_w^{6.i}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены аналоги трех законов Гиббса–Коновалова (правил Гиббса–Розебома), реализующихся на диаграммах десольватации твердых растворов в тройных системах и диаграммах полиморфного модифицирования твердых растворов в бинарных системах. Доказан топологический изоморфизм этих диаграмм с диаграммами плавкости, диаграммами жидкость–пар в бинарных системах и диаграммами растворимости в тройных системах. Полученные результаты продемонстрированы на примере ряда модельных бинарных и тройных систем. Предложен оригинальный метод разделения солевых компонентов твердых растворов, основанный на процессах десольватации последних.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00064), <https://rscf.ru/project/23-23-00064/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1. Трехкомпонентные системы / Под ред. Пельша А.Д. Л.: Химия, 1973. 1069 с.
2. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 2. Четырехкомпонентные и более сложные системы / Под ред. Пельша А.Д. Л.: Химия, 1975. 1063 с.

3. *Коган В.Б.* и др. Справочник по растворимости. В 3-х томах. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961–1970. Т. 1. 1960 с. Т. 2. 2066 с. Т. 3. 1219 с.
4. *Crocer L.S., Varsolon R.J., Mc-Colli J.A.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 1997. V. 15. № 11. P. 1661. [https://doi.org/10.1016/s0731-7085\(96\)01941-3](https://doi.org/10.1016/s0731-7085(96)01941-3)
5. *Hollmann R.* // R.Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1901. V. 37. P. 193.
6. *Тамман Г.* Руководство по гетерогенным равновесиям. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1935. 590 с.
7. *Rumyantsev A.V., Charykov N.A., Puchkov L.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 72. № 6. P. 870.
8. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Ч. 1, 2. 467 с.
9. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003. 279 с. ISBN: 5-02-024989-0
10. *Филиппов В.К., Соколов В.А.* // Термодинамика гетерогенных систем и теория поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1988. Т. 8. С. 3.
11. *Korjinskiy A.D.* Theoretical basis of the analysis of minerals paragenesis. М.: Nauka, 1973. 670 p.
12. *Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. С. 410.
13. *Baranov A.N., Dzhurtanov B.E., Litvak A.M. et al.* // Russ J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. № 5. P. 1020.
14. *Baranov A.N., Djurtanov A.A., Litvak A.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. № 12. P. 3008.
15. *Brunisholz G., Nozari M.* // Helv. Chim. Acta. 1969. V. 52. № 8. P. 2303. <https://doi.org/10.1002/hlca.19690520812>
16. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Berlin: Springer-Verlag., 1975.
17. Справочник. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985–1991. Вып. I–V.
18. *Байрамова У.Р., Бабанлы К.Н., Машалиева Л.Ф. и др.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. С. 1614. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600792>
19. *Reardon E.J.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4630.
20. *Vielma T.* // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2021. V. 72. P. 102230. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102230>
21. *Arapov O.V., Aksel'rod B.M., Pronkin A.A. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. № 1. P. 33.
22. *Майстер И.М., Лопато Л.М., Шевченко А.В. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 3. С. 446.
23. *Coutures J., Rouanet A., Verges L. et al.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 171.
24. *Coutures J., Sibieude F., Foes M.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 377.
25. *Tueta R., Lejua A.-M.* // Rev. Chim. Miner. 1974. V. 11. P. 27.
26. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. 420 с.
27. *Кескинов В.А., Чарыков Н.А., Блохин А.А. и др.* Пат. РФ. № 2 550 891. Оpubл. 20.05.2015.
28. *Ibragimova R., Afanasenko V., Kudryavtsev G. et al.* // MATEC Web of Conferences. 2019. V. 298. P. 00070. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201929800070>
29. *Лебедев А.Е., Гуданов И.С., Власов В.В. и др.* Ректификационная колонна. Пат. РФ. RU2792004C1. Оpubл. 15.03.2023.
30. *Müller M., Becker T., Gastl M.* // Foods. 2021. V. 10. P. 1602. <https://doi.org/10.3390/foods10071602>
31. *Korotkova T.G., Kas'yanov G.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 1051. <https://doi.org/10.1134/s0036024421050186>
32. *Hongshen Li, Hongrui Liu, Yufang Li et al.* // Energies. 2021. V. 14. P. 2266. <https://doi.org/10.3390/en14082266>
33. *Volynets D.A., Chernyshova E.A., Tarasov A.V.* // World of petroleum products. 2021. V. 5. P. 50. <https://doi.org/10.32758/2782-3040-2021-0-5-50-53>
34. *Golovanchikov A.B., Prokhorenko N.A.* // Oil Gas Technol. 2021. V. 135. № 4. P. 46. <https://doi.org/10.32935/1815-2600-2021-135-4-46-49>
35. *Khvostov A.A., Ivanov A.V., Zhuravlev A.A.* // Mathematical Methods in Technologies and Technics. 2021. V. 2. P. 16. https://doi.org/10.52348/2712-8873_mmtt_
36. *Korzenszky P., Barátossy G., Székely L. et al.* // Potravinárstvo Slovak J. Food Sci. 2020. V. 14. P. 1191. <https://doi.org/10.5219/1472>
37. *Пэн Дэцян, Ци Хуэминь, Ван Луюо и др.* Пат. РФ RU 2 683 757. Оpubл. 01.04.2019.
38. *Myasoyedenkov V.M., Shapanbayev B.N.* // Fine Chemical Technologies. 2014. V. 9. № 4. P. 34.
39. *Van der Ham F., Seckler M., Witkamp G.* // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. P. 161. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(03\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00018-7)
40. *Sharma A.Q., Sandhu S., Kumar V.* // Adv. Mater. Res. 2021. V. 1. P. 93. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1160.93>
41. *Guo G., Liu G.* // Material Design Process. Commun. 2019. V. 2. P. 3484. <https://doi.org/10.1002/mdp2.117>

SOLID-VAPOR EQUILIBRIUM UNDER CONDITIONS OF DESOLVATION OF SOLID SOLUTIONS. TOPOLOGICAL ISOMORPHISM WITH DIAGRAMS OF POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS OF SOLID SOLUTIONS

**N. A. Charykov^{a, b, c}, V. V. Kuznetsov^{c, *}, A. V. Rummyantsev^b, V. A. Keskinov^a, N. A. Kulenova^a,
K. N. Semenov^d, M. V. Charykova^e, V. P. German^b**

^aEast Kazakhstan state technical university, Center "Veritas", Ust-Kamenogorsk, 070000 Kazakhstan

^bSaint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^cElectrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197376 Russia

^dPavlov Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 197022 Russia

^eSaint-Petersburg State University, St. Petersburg, 197022 Russia

*e-mail: vvkuznetsov@inbox.ru

The article provides a proof of analogues of the three Gibbs-Konovalov laws (Gibbs-Rosebom rules) implemented on solid–vapor phase diagrams in ternary systems under conditions of desolvation of solid solutions in the absence of a liquid phase. The topological isomorphism of the diagrams under consideration with diagrams of polymorphic transformations of solid solutions of binary systems is demonstrated, for which analogues of the Gibbs-Konovalov laws are also obtained. The proof is based on the application of generalized Van der Waals differential equations for phase equilibrium shift, written in the metrics of incomplete and full Gibbs potential of solid phases with variable composition. The applicability of the considered analogues is demonstrated by the examples of a number of model systems. Based on the established patterns for solid solution desolvation diagrams, a method for separation and purification of salt components of solid solutions is proposed.

Keywords: topological isomorphism, solid solutions desolvation