ТЕМПЕРАТУРА КАК КРИТЕРИЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

Шурдумов Г.К., доктор химических наук, профессор,

Черкесов З.А., кандидат химических наук, доцент,

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

Аннотация: *в работе приводится материал, посвященный вопросам современного состояния проблемы направленности обменных реакций в тройных и более сложных взаимных системах в отсутствии растворителя. В ней дается аналитический обзор состояния проблемы с момента ее возникновения до конца XX столетия, в котором делается критический анализ всех предлагавшихся за указанный период методов ее решения. В результате многочисленных исследований были предложены всевозможные критерии оценки направленности процессов в указанных системах, которые, к сожалению, характеризуются целым рядом недостатков. В итоге к настоящему времени проблема выбора оптимального критерия направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя остается практически нерешенной. Проведено тестирование последних на 53 тройных взаимных систем различных типов на предмет выпадения на их доли положительных решений задач. Исходя из анализа полученных при этом результатов предпочтение отдано правилам Густавсона и авторов настоящей работы формулировки которых приводятся в тексте статьи.*

Ключевые слова: *направленность обменных реакций, тройные и более сложные взаимные системы, Густавсон*

TEMPERATURE AS A CRITERION FOR THE DIRECTION OF EXCHANGE REACTIONS IN MOLTEN SALT OF MUTUAL SYSTEMS

Shurdumov G.K., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,

Cherkesov Z.A., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,

Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov

Abstract: *the paper contains material on the current state of the problem of the orientation of exchange reactions in triple and more complex reciprocal systems in the absence of a solvent. It provides an analytical overview of the state of the problem from its inception to the end of the twentieth century, in which a critical analysis of all methods of solving it has been made for this period. As a result of numerous studies, various criteria were proposed for assessing the direction of processes in these systems, which, unfortunately, are characterized by a number of shortcomings. As a result, by the present time the problem of choosing the optimal criterion for directionality of exchange reactions in mutual systems in the absence of a solvent remains practically unresolved. The testing of the last was carried out on 53 triple mutual systems of various types for the purpose of falling out on their share* *of positive solutions to problems. Based on the analysis of the results obtained in this case, preference is given to the rules of Gustavson and the authors of the present work, the formulations of which are given in the text of the article.*

Keywords: *directivity of exchange reactions, triple and more complex reciprocal systems, Gustavson*

ВВЕДЕНИЕ

Взаимные системы – класс многокомпонентных систем, в которых между составляющими их соединениями, не имеющих общих ионов, могут идти реакции обмена, например, между двумя солями АХ и ВУ:

$$AX+BY \leftrightarrow AY+BX \qquad (1)$$

или вытеснения, например, между солью и металлом [1-3]:

$$AX+B \leftrightarrow BX+A \qquad (2)$$

При этом важно подчеркнуть, что результаты исследований взаимных систем, в особенности в солевых расплавах, представляют исключительный интерес для теории и практики различных процессов в металлургической, силикатной, химической отраслях промышленности, в галлургии, геологии, минералогии, геохимии, направление реакций в синтетической химии (синтез веществ-материалов современной науки и техники в расплавах и твердых фазах), выращивание монокристаллов и др.

Большой научный интерес представляет также исследования химизма взаимодействия компонентов в расплавах солевых систем в его взаимосвязи с физико-химическими факторами процесса плавления, результаты которых выходят на структуру поверхности кристаллизации изучаемой системы [4].

Как удачно подмечено в [4], обобщения материалов указанных исследований, форма и методы этих обобщений – ответственный момент при изучении вопросов, связанных со взаимными солевыми системами в расплавах. При этом, несомненно, рациональными являются обобщения, основанные на идеях и методах физико-химического анализа, поскольку диаграмма состав – свойства – главный объект изучения ФХА – наиболее правильно отражает результаты исследований и позволяет прийти к исчерпывающим практическим выводам [1, 2, 4]. Одна из важнейших проблем учения о взаимных системах, связанной с их химической функцией является направление обменных процессов в них, глубина смещения равновесия в сторону образования искомых продуктов, которая как только, что указано выше, довольно успешно решается физико-химическим анализом экспериментально через диаграмму состав – свойство. Однако любая наука, в том числе физико-химический анализ, находится в динамике и в будущем им уготовано надстройки и развития. Следовательно, находится в динамике и развитии методология решения основной проблемы учения о взаимных системах – оптимизация методов оценки направленности обменных реакций в них.

В соответствии с изложенным цель настоящей работы – разработка одного из возможных вариантов методов определения направленности обменных реакций солевых расплавах взаимных систем, основанный на температуре как критерий смещения равновесий в них.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В

СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ.

Обменные реакции всегда привлекали внимание химиков, однако процессам взаимного обмена в расплавах до 20-х годов XX столетия уделялось мало внимания, хотя еще в 1894-1916гг. Розебумом, Мейергофером, Енеке были разработаны способы их плоскостного и пространственного изображения [1, 4]. В последующем начиная с 20-х годов XX столетия теория обменных процессов в солевых расплавах взаимных систем и разработка вопросов их графического изображения стали объектами советских исследователей – школы акад. Н.С. Курнакова (Бергман, Палкин, Радищев, Домбровская, Посыпайко, Трунин) [1], работы которых вывели нашу страну на одно из ведущих мест в мировой науке в данной области знаний. При этом, как отмечалось выше, одной из важнейших проблем, выдвинутой на передний план наукой и практикой оказался вопрос о направленности обменных реакций в расплавах тройных и более сложных взаимных систем, первые шаги по которому в химии сделал Густавсон [1,5,6], работы которого были посвящены исследованию реакций взаимного обмена в отсутствие воды в системах B_2O_3 – PCl_5, SO_3 – PCl_3, SO_3 – BCl_3, P_4O_{10} – BCl_3, т.е. процессов двойного обмена кислорода на галогены между высшими оксидами бора, серы и фосфора и галогенидами этих же элементов, а также между тетрахлоридом и тетрабромидом углерода и бромидами бора, кремния и фосфора. Ниже в табл. 1 приводятся данные по некоторым из изученных Густавсоном систем и уравнения протекающих в них обменных реакций вместе со значениями их изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесий – параметров, удостоверяющих единственность, следовательно, правильность представленных в ней схем процессов, найденных нами по уравнениям Темкина-Шварцмана и изотермы химических реакций Вант-Гоффа [7].

Таблица 1

Направление обменных реакций в некоторых из изученных Густавсоном систем по данным авторов статьи

Системы	Обменные реакции в отсутствие воды между галогенидами и оксидами B, S, P и CCl_4 с BBr_3	ΔrG^o_T, кДж/моль и K_p при 423К
1. B_2O_3 – PCl_5	$B_2O_3+3PCl_5=2BCl_3+3POCl_3$	-276,93
		$1{,}56\cdot10^{34}$
2. SO_3 – PCl_5	$10SO_3+4PCl_5=P_4O_{10}+10SO_2Cl_2$	-808,27
		$6{,}25\cdot10^{99}$
3. SO_3 – BCl_3	$3SO_3+2BCl_3= B_2O_3+3SO_2Cl_2$	-210,29
		$9{,}21\cdot10^{25}$
4 P_4O_{10} – BCl_3	$P_4O_{10}+4BCl_3= B_2O_3+4POCl_3$	-164,02
		$1{,}78\cdot10^{20}$
5. CCl_4 – BBr_3	$3CCl_4+4BBr_3=3CBr_4+4BCl_3$	-215,59
		$4{,}16\cdot10^{26}$

Как следует из данных табл. 1, реакции 2-5 протекают в полном соответствии с правилом Густавсона, по которому во взаимных системах в отсутствие растворителя обменные процессы направлены в сторону соединения элементов с большой атомной массы также с элементами, имеющими большую атомную массу. Правило Густавсона, нашедшее поддержку и развитие у Бекетова [6] – чисто экспериментальное обобщение составившее основу первого этапа эмпирического метода решения проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. В то же время, как свидетельствует история науки эмпирические закономерности и правила со временем получают физическое обоснование и в этом отношении правило Густавсона не исключение. И что примечательно при этом – это то, что автор сам способствовал такому исходу судьбы своего правила, выбрав в качестве меры направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя – массы частиц реагирующих веществ и продуктов реакции. Речь, в частности, идет об одном современном оригинальном подходе автора работы [8] к решению проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя, основанного на понятии удельный заряд иона U_i, определяемый соотношением

$$U_i=ez/M \quad (3),$$

где e – заряд протона (электрона) ($4{,}80\cdot10^{-10}$ эл.ст.ед.; или $1{,}60\cdot10^{-10}$ Кулона), M – массовое число иона или сумма массовых чисел для полиатомных ионов, z – зарядность иона (окислительное число) и его связи с правилом Густавсона. Действительно, как следует из уравнения (3), для нахождения удельного заряда иона, в него входят фундаментальные, независимые величины: заряд и масса как система, в своем единстве остающиеся постоянными для данного иона и при данном окислительном числе во всех ионных взаимодействиях. Удельный заряд иона характеризует мощность напряженности его электрического поля, являющейся силовой характеристикой заряженной частицы. Она у иона, как видно из уравнения (3) тем больше, чем меньше его массовое число. С другой стороны кулоновское взаимодействие между заряженными частицами осуществляется посредством их электрического поля. Отсюда, как показано выше, при обменных процессах во взаимных системах меньшие по массе ионы будут соединяться с меньшими, а большие с большими. Это и составляет физическую основу правила Густавсона. Правило Густавсона завершило первый, начальный этап изучения направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя. Второй этап эмпирического метода решения проблемы направленности химических реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя – термохимический, базирующийся на понятии **энергия**, начинается с работ Бертло и Томсена [5,9], в частности, постановка и попытка решения проблемы поиска связи между химическим сродством, т.е. способностью различных веществ вступать в химическое взаимодействие с образованием новых веществ и тепловым эффектом реакций. В последующем Бертло (1867) в развитие идеи Гесса (1840) и Томсена (1854) выдвинул принцип, по которому химические реакции самопроизвольно идут в направлении выделения теплоты, т.е. в природе самопроизвольно протекают только экзотермические реакции, неправильность которого была показана в работах европейских и российских ученых (Гульдборг и Вааге, Абашев, Менделеев, Потылицин, Лугинин, Лотар

Мейер, Вант-Гофф и др.), подчеркивавших, что он не оправдывается как общий закон природы [9]. Иначе и быть не могло, ибо принятие этого принципа означало бы нарушение одного из важнейших законов диалектики о единстве борьбы противоположностей, которому подчинены все объекты природы – источника движения и развития. Из этого следует, что если в природе самопроизвольно происходят экзотермические процессы, то в ней должны происходить, то же самопроизвольно и эндотермические реакции. Яркий пример этих реакций – реакция «химический холодильник».

$$CoCl_2 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 = CoCl_2 + 6SO_2 + 12HCl \quad (4)$$

Бертло за меру сродства, определяющую направление реакций, принял их тепловой эффект. Другого ожидать от него было бы не разумно. Это было в 1867 году – время, когда только что было введено Р. Клаузиусом понятие «энтропия» (1865), было далеко до вывода уравнения Гиббса-Гельмгольца (1882) и признания физической химии как самостоятельной науки и дисциплины, создание кафедры по ней и основание первого научного журнала по новой науке (Германия, 1887). Еще дальше было до тепловой теоремы Нернста и химической термодинамики. Поэтому прав Лугинин [7], по которому «принцип максимальной работы Бертло» не имеет характера закона природы обоснованного теоретически. К аналогичному заключению пришел также немецкий химик Ратке, по мнению которого учение Томсена-Бертло во многих случаях не подтверждается [9]. В связи с изложенным нельзя пройти мимо высказывания Лотара Мейера, который после анализа сложившейся в химии термохимической обстановки ко второй половине IXX столетия пришел к заключению, «что наука не располагает пока достаточным материалом для создания учения о химических превращениях на термохимической основе» [9]. Лотар Мейер абсолютно прав. В этом объективный источник ошибки великих ученых Гесса, Томсена и Бертло. Наука той эпохи не владела другими функциями, выходящими на тепловую, совокупность которых давала бы правильно решить проблему меры сродства в химии. В то же время было бы неверно свести все учение Бертло, Томсена и Гесса о направленности химических реакций и мере этих процессов только к отрицательным моментам. Оно содержит также целый ряд положительных аспектов, выходящих на предмет настоящей статьи. Речь идет, например, о том что в отличие от Густавсона Бертло, Томсен и Гесс, как указано выше, понятие «направленность реакции» (сродство) связали с понятием «тепловой эффект» (энергия) процесса и распространили его на все типы реакции в химии той эпохи, включая обменные в отсутствие растворителя, что по существу означало постановку и попытку решения проблемы поиска всеобщей меры смещения химического равновесия. Но, она ими не решена. Бертло, Томсен и Гесс чувствовали, что истина рядом с ними, но они не смогли одолеть отделявший их от нее Рубикон. Таким образом, как можно заметить из изложенного термохимический этап развития учения о направленности химических реакций не привел к каким-либо методам решения проблемы. В итоге результаты целого ряда исследований, например, работы Каблукова, Бергмана [1], Пармана, Нигли [10], в которых авторы в вопросе о направлении обменных реакций в отсутствие растворителя приняли точку зрения Бертло, в последующем оказались не совсем корректными. Важно при этом подчеркнуть, что данное обобщение ни в коем случае не распространяется на всю термохимию IXX столетия, которая дала естествознанию законы Гесса и Кирхгоффа, сыгравших громадную роль в создании и развитии химической термодинамики – науки, без неуклонного применения методов которой невозможно полное использование достижений химии. При этом термохимия превратилась в одну из глав термодинамики, которой в конце IXX столетия удалось вывести уравнение Гиббса-Гельмгольца – открывшее исследователям доступ к методам расчета истинной меры сродства реагентов при химических реакциях – изобарно-изотермического потенциалы – энергии Гиббса ΔrG^{o}_{T} и тем заложили основы третьего теоретико – экспериментального этапа расчета направленности химических реакций вообще и обменных взаимных системах, в частности, основанный на законах химической термодинамики. В результате химия перешла Рубикон, отделявший ее тысячелетиями от ответа на вопрос: «почему идут химические реакции» и вступила в новый этап своего развития – этап количественного расчета меры сродства взаимодействующих веществ. Некоторые из достигнутые при этом результаты, полученные советскими (российскими) исследователями приводятся в работах [11-14], недостаток которых не совсем удовлетворительная их точность, связанная с тем, что обсуждение теоретических вопросов и расчеты, в ряде случаев, велись только на основе первого приближения метода Темкина-Шварцмана [7], т.е. без учета теплоемкостей участвующих в реакциях веществ.

Один из вариантов термодинамического определения направленности обменных реакций в отсутствие растворителя является изложенный в работах [1, 11, 12] метод, основанный на уравнении Капустинского, который, на взгляд авторов настоящей работы страдает недостатком, связанный с понятием «ионный радиус». Дело в том, что как совершенно правильно отмечает автор [8], ионные радиусы – сложная функция многих физико-химических факторов: типа химической связи, координационного числа, зарядности иона, температуры, стандартного радиуса, поляризуемости, агрегатного сотояния, типа соединений и др. Внесение поправок на влияние перечисленных факторов не всегда возможно. К тому же ионные радиусы у многих элементов одинаковые (Li – Mg; Cr – Fe – Co) и, следовательно, они не всегда характеризуют индивидуальную природу иона. Кроме того для многих полиатомных ионов величины ионных радиусов отсутствуют в известных таблицах. Существенно также и то, что в ионных расплавах и водных растворах электролитов как следствие сильных ион- ионного и ион- дипольного взаимодействия ионы теряют сферическую форму и не могут быть описаны радиусом. Изложенным определяется ценность рассматриваемого метода расчета направления обменных реакций в расплавах взаимных систем. Развитие химии и физики в XX веке вызвало к жизни и иные подходы к проблеме направления обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. С одним из них мы познакомились выше в работе [8] в связи с вопросом о физическом смысле правила Густавсона. В этой связи отметим, что к проблеме сдвига равновесия в тройных взаимных системах с совершенно иных позиций подошел Беляев [15], увязав обменное разложение в расплавах с характером химической связи взаимодействующих веществ и продуктов реакций. По его мнению именно тип – характер химической связи наиболее полно отражает всю совокупность свойств элементов, входящих в состав соединений. На основании анализа и обобщения имеющегося экспериментального материала с изложенных позиций он пришел к выводу, что во всех случаях, когда в реакциях обмена участвуют только катионы инертно-газовой внешней электронной оболочкой, обменные процессы направлены в сторону пары солей, в которых более электроотрицательный металл соединяется с более электроотрицательным галогеном и менее электроотрицательный металл – с менее электроотрицательным галогеном, т.е. пара солей, в сторону которой направлена реакция, имеет меньшую разность в полярностях связей, чем другая противоположная пара. Мера необратимости реакций обмена определяется через отношение разностей полярностей солей левой части равенства ($P_1 - P_2$) к разности полярностей солей правой части реакций ($P_3 - P_4$), значение которого закономерно изменяется с изменением электроотрицательности между металлами и дается формулой:

$$P_1 - P_2/P_3 - P_4 = Д \qquad (5)$$

Другими словами, чем больше разность в электроотрицательности металлов, тем больше Д и тем более необратима реакция в тройных взаимных системах. Для катионов же с инертногазовой и неинертногазовой электронной оболочкой обменные процессы направлены в сторону сочетания катиона с инертногазовой электронной оболочкой с анионом более электроотрицательного галогена. Наряду с изложенным автором сделан важный вывод о том, что комплексообразование оказывает существенное влияние на обменный процесс только в случае малых значений параметра Д. Отметим, что изложенная концепция хорошо согласуется с экспериментом для систем с участием галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Проблемам значения тепловых эффектов в сдвиге равновесия во взаимных системах посвящены работы Диогенова [16, 17], в которых автор выдвигает в качестве одного из признаков, с помощью которого можно судить о направленности обменного разложения в отсутствие растворителя, растворимость расплавленных электролитов друг в друге. Автор заключает: «…предложенные ранее признаки сдвига равновесия во взаимных системах (температура плавления, размеры ионов, энергия кристаллической решетки, тепловой эффект химической реакции) имеют многочисленные исключения вследствие того, что характеризовали вещество лишь с какой-то одной стороны, в то время как растворимость соединений зависит от совокупности этих отдельных параметров и является наиболее универсальным признаком, определяющим сдвиг равновесия в обратимых системах». В такой постановке вопроса относительно роли и места растворимости, точнее взаимной растворимости продуктов обменных реакций в сдвиге равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя автор работ [16, 17] не первый. Еще в пятидесятые годы XX века Палкин в работе [4] отметил, что «…часто равновесие сдвигается в сторону продуктов, обладающих наименьшей взаимной растворимостью… Именно в растворимости, а следовательно, и в плавкости, природа вещества сказывается особенно ярко… Наименее растворимое вещество обладает на диаграмме наибольшей областью кристаллизации… Возможно, что это явление даже наиболее полно отображают факты смещения равновесия в обменных процессах». Возможно, но где, как и с какой точностью найти растворимость высокоплавкого продукта обменных процессов в низкоплавком? Здесь, по мнению автора [4] надо исходить из связи термического анализа (плавкости) с общим представлением о растворах и, следовательно, с диаграммами растворимости и вытекающего отсюда обобщения о том, что наиболее тугоплавкая соль обычно имеет наибольшее поле в тройных системах или наибольшую ветвь в бинарных системах выделения. Но если экспериментально построена поверхность кристаллизации системы, то зачем знание по данным растворимости: морфология химической диаграммы надежный источник информации о сдвиге равновесия в рассматриваемой системе. Получается некоторый замкнутый круг. Кроме того здесь возникает другой вопрос: в математическом выражении $x=\varphi(y)$ физических задач, что является главным: функция или аргумент? Очевидно, правильно будет сказать, что все параметры вещества (системы) взаимосвязаны и многофункциональны. Поэтому фетишизация растворимости как самый универсальный параметр определения направления обменных процессов в расплавах взаимных систем - не совсем корректный шаг. Каждый параметр универсален при наличии различия между ними. В этой связи возникает вопрос: какими свойствами и в какой степени должен обладать выбранный (кроме термодинамического) критерий для определения направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя параметр? С точки зрения авторов настоящей работы он должен обладать следующими четко выраженными свойствами:

1. фундаментальностью и универсальностью;
2. эксперементально определяться легко и с большой точностью;
3. легко и с большой точностью можно поддержать заданное его значение;
4. его значение может изменяться в широких пределах;
5. он выходит на энергетическую характеристику веществ и процессов;
6. через него можно выйти в мир химической термодинамики;
7. его значения известны практически для всех веществ и приводятся в справочной литературе.

Как показывает внимательный анализ свойств параметров реагентов и продуктов реакций во взаимных системах, используемых или рекомендуемых к использованию для определения направленности процессов в них (размеры ионов, удельные заряды ионов, электроотрицательность элементов, энергия кристаллической решетки, массы ионов, условный тепловой эффект реакций, растворимость соединений, температуры плавления участвующих в реакций веществ), наиболее адекватным, приведенным выше требованиям к ним, является температура, физическая сущность которой подробно изложена в работе [18]. Отметим, что на данную особенность температуры в качественной форме указал автор работы [4].

ТЕМПЕРАТУРА КАК КРИТЕРИЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

Как следует из анализа понятия температура, ее физическая сущность сложна. Она может выступать как параметр состояния, определяющим качественную (тепловую) сторону процесса, как потенциал переноса энергии в форме теплоты, определяющего количественную сторону процесса.

Температура – один из фундаментальных и универсальных параметров состояния систем, наиглавнейшая физическая величина в современном естествознании. Это и понятно, ибо неотъемлемым свойством материи является движение, мера которого – энергия, количественно выраженная определенным образом через параметры, характерные для каждой конкретной формы движения, и следовательно, справедлива схема: материя – движения – энергия – температура. Температура, будучи полнофункциональным параметром состояния веществ: в абсолютном большинстве случаев выступает в качестве величины, определяющей уровень проявления системами свойств как в статике, так и в динамике (объем, давление, теплоемкость, энергия, тепловой эффект процессов, физические свойства веществ и их смесей, растворимости и др.). К сказанному добавим, что температура может быть измерена относительно легко с большой точностью. Поэтому при решении проблем, связанных с нахождением физических величин, выходящих на температуру легче и лучше их выразить через этот параметр. Это тем более справедливо, если речь идет о решении задачи по оценке направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. Впервые вопрос этот в качественной форме без каких-либо количественных обоснований представил автор работы [4], согласно которому «процесс обмена направлен в сторону наиболее тугоплавкого вещества. Однако, наряду с этим, направление реакции обмена связано также с их взаимной растворимостью: часто равновесие сдвигается в сторону продуктов, обладающих наименьшей взаимной растворимостью». Исходя из изложенного, а также из анализа и обобщения наших и других авторов экспериментальных данных по проблеме, нами в развитие и углубление представлений [4] сформулированы следующие правила определения направленности обменных реакций в расплавах взаимных систем через температуры плавления участвующих в процессе веществ:

1. Суммарная температура плавления продуктов термодинамически разрешенной реакции должна быть больше суммарной температуры плавления исходных веществ, и чем больше разность между ними, тем глубже направленность процесса;

2. При выборе систем для синтетических целей в ионных расплавах, важно, чтобы температура плавления искомого соединения была максимальной, а второго продукта реакции – минимальной среди температур плавления всех участвующих в обменном процессе веществ, и чем выше эта разность, тем глубже сдвиг равновесия.

В связи с этим сделана попытка дать расчетно-статистическую оценку потенциала температуры как меры направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя, основанной на анализе данных по 53 объектам, полученные результаты по которым приводятся ниже в табл. 2, столбец 3, Δt^o,С=$\Sigma(t)_к - \Sigma(t)_н$ – разность сумм $t_{пл}$ конечных и начальных участников обменных реакций во взаимных системах; при Δt_c >0, сформулированное правило соблюдается, а при $\Delta t_c < 0$ – нет [19,20],. Как можно заметить, наряду с этим в табл.2 представлены также данные по расчету энергий Гиббса реакций методом Темкина-Шварцмана во втором его приближении (столбец 4, ΔrG_T кДж/моль) и констант их равновесий по уравнению изотерм химических реакций Вант-Гоффа (столбец 5, $K_p(T)$) [7]. И, наконец, в ней приводится материал по качественной оценке направленности процессов в исследованных системах по правилу авторов, Густавсона и по морфологии поверхности кристаллизации фазовых диаграмм, причем верхний над чертами ряд символов «+» или «-» относится к правилу авторов, а нижний ряд – к правилу Густавсона (столбцы 6 и 7).

Таблица 2

Сравнительные данные по оценке вероятности обменных реакций в солевых расплавах взаимных систем по авторам и Густавсону

№	Системы и реакций	$\Delta t, ^oC = \Sigma(t)_к - \Sigma(t)_н$	ΔrG_T^o кДж/моль при Т К	Константа равновесия $K_p(T)$	Данные по авторам / Густавсону	Данные по Фазовым диаграммам
1	2	3	4	5	6	7
1.	Na,K//Cl,I KCl+NaJ=KI+NaCl	+45	-12,86 (700)	9,11	+	+
					+	+
2.	Na,Ag//Cl,SO_4 Ag_2SO_4+2NaCl= Na_2SO_4+2AgCl	+333	-97,76 (863)	$2{,}41\cdot10^6$	+	+
					-	-
3.	K,Tl//Cl,NO_3 KCl+$TlNO_3$= TlCl+KNO_3	-214	-18,90 (800)	17,13	-	-
					-	-
4.	K,Ag//Cl,I KI+AgCl=KCl+AgI	+194	-47,00 (800)	$1{,}17\cdot10^3$	+	+
					+	-
5.	K,Tl//Br,NO_3 KBr+$TlNO_3$= TlBr+KNO_3	-143,5	-32,51 (800)	$1{,}32\cdot10^2$	-	-
					+	+
6.	Na,Tl//NO_3,SO_4 Tl_2SO_4+2$NaNO_3$= 2$TlNO_3$+ Na_2SO_4	+148,5	-9,45 (800)	4,14	+	-
					-	+
7.	Li,Na//Cl,SO_4 Na_2SO_4+2LiCl= Li_2SO_4+2NaCl	+167	-45,16 (900)	$4{,}18\cdot10^2$	+	+
					-	-
8.	Ag,Cd//Cl,SO_4 Ag_2SO_4+$CdCl_2$= $CdSO_4$+2AgCl	+362	-49,27 (800)	$1{,}50\cdot10^5$	+	+
					+	+
9.	K,Tl//Cl,I KI+TlCl=TlI+KCl	+105	-22,26 (800)	28,39	+	+

Продолжение таблицы 2

10.	Na,K//F,Br NaBr+KF=NaF+KBr	+126	-38,26 (800)	$3{,}15\cdot10^{2}$	+ +	+ +
11.	Na,K//F,Cl NaCl+KF=NaF+KCl	+114	-28,11 (800)	68,41	+ +	+ +
12.	Na,K//F,I NaI+KF=NaF+KI	+159	-32,43 (800)	$1{,}31\cdot10^{2}$	+ +	+ +
13.	K,Tl//Cl,SO_4 $2KCl+Tl_2SO_4=$ $K_2SO_4+2TlCl$	+920	-60,36 (800)	$8{,}72\cdot10^{3}$	+ +	+ +
14.	Ba,K//Cl,SO_4 $2BaCl_2+K_2SO_4=BaSO_4+2KCl$	+178	-37,84 (800)	$2{,}65\cdot10^{2}$	+ +	+ +
15.	Ba,Na//Br,NO_3 $BaBr_2+2NaNO_3=$ $Ba(NO_3)_2+ 2NaBr$	+178	-42,14 (800)	$5{,}64\cdot10^{2}$	+ +	+ +
16.	Ca,Li//Cl,NO_3 $CaCl_2+2LiNO_3=$ $Ca(NO_3)_2+ 2LiCl$	+118	-42,14 (800)	$2{,}75\cdot10^{2}$	+ +	+ +
17.	Ca,Na//Cl,NO_3 $CaCl_2+2NaNO_3=$ $Ca(NO_3)_2+ 2NaCl$	+262	-24,61 (800)	40,42	+ +	+ +
18.	Ca,Na//F,Cl $CaCl_2+2NaF=$ $CaF_2+2NaCl$	+450	-102,57 (800)	$4{,}97\cdot10^{6}$	+ -	+ -
19.	Ca,Na//Cl,SO_4 $CaCl_2+Na_2SO_4=$ $2NaCl +CaSO_4$	+604	-70,30 (800)	$3{,}89\cdot10^{4}$	+ +	+ +
20.	Cd,Li//F,Cl $CdF_2+2LiCl=$ $CdCl_2+2LiF$	-288	-103,20 (800)	$5{,}46\cdot10^{6}$	- +	- +

Продолжение таблицы 2

21.	Cd,Na//Br,F $CdF_2+2NaBr=$ $2NaF+CdBr_2$	-255	-27,75 (800)	64,81	- +	- +
22.	K,Sr//Cl,SO_4 $SrCl_2+K_2SO_4=$ $2KCl+SrSO_4$	+438	-47,31 (800)	$1,23\cdot10^3$	+ +	+ +
23.	Na,Sr//Br,NO_3 $SrBr_2+2NaNO_3=$ $Sr(NO_3)_2+2NaBr$	+418	-52,12 (800)	$2,53\cdot10^3$	+ -	+ -
24.	Li,Sr//Cl,NO_3 $SrCl_2+2LiNO_3=$ $Sr(NO_3)_2+2LiCl$	+123	-45,23 (800)	$8,97\cdot10^2$	+ +	+ +
25.	Ca,Na//NO_3,WO_4 $Ca(NO_3)_2+Na_2WO_4=$ $CaWO_4+2NaNO_3$	+627	-89,97 (800)	$7,47\cdot10^5$	+ +	+ +
26.	Ca,Na//NO_3,MoO_4 $Ca(NO_3)_2+Na_2MoO_4=$ $CaMoO_4+2NaNO_3$	+508	-70,95 (800)	$4,28\cdot10^4$	+ +	+ +
27.	Sr,Na//NO_3,WO_4 $Sr(NO_3)_2+Na_2WO_4=$ $SrWO_4+2NaNO_3$	+507	-43,75 (800)	$7,18\cdot10^2$	+ +	+ +
28.	Sr,Na//NO_3,MoO_4 $Sr(NO_3)_2+Na_2MoO_4=$ $SrMoO_4+2NaNO_3$	+441	-32,75 (800)	$1,27\cdot10^2$	+ +	+ +
29.	Ba,Na//NO_3,WO_4 $Ba(NO_3)_2+Na_2WO_4=$ $BaWO_4+2NaNO_3$	+487	-86,17 (800)	$4,22\cdot10^5$	+ +	+ +

Продолжение таблицы 2

30.	Ba,Na//NO_3,MoO_4 $Ba(NO_3)_2$+ Na_2MoO_4= $BaMoO_4$+2$NaNO_3$	+482	-47,39 (800)	$1,24 \cdot 10^3$	+ +	+ +
31.	Cu,Li//SO_4,WO_4 $CuSO_4$+Li_2WO_4= $CuWO_4$+Li_2SO_4	+388	-98,55 (600)	$3,79 \cdot 10^5$	+ +	+ +
32.	Cu,Na//SO_4,WO_4 $CuSO_4$+Na_2WO_4= $CuWO_4$+Na_2SO_4	+468	-97,84 (600)	$3,28 \cdot 10^6$	+ +	+ +
33.	K,Ni//SO_4,WO_4 $NiSO_4$+K_2WO_4= $NiWO_4$+K_2SO_4	+723	-122,97 (800)	$1,07 \cdot 10^5$	+ +	+ +
34.	Co,K//SO_4,MoO_4 $CoSO_4$+K_2MoO_4= $CoMoO_4$+K_2SO_4	+729	-119,76 (800)	$6,58 \cdot 10^7$	+ +	+ +
35.	Pb,Na//NO_3,WO_4 $Pb(NO_3)_2$+Na_2WO_4 = $PbWO_4$+2$NaNO_3$	+532	-62,54 (473)	$8,04 \cdot 10^6$	+ +	+ +
36.	Zn,K//SO_4,MoO_4 $ZnSO_4$+K_2MoO_4= $ZnMoO_4$+K_2SO_4	+564	-89,87 (800)	$7,36 \cdot 10^5$	+ +	+ +
37.	Zn,K//SO_4,WO_4 $ZnSO_4$+K_2WO_4= $ZnWO_4$+K_2SO_4	+779	-119,00 (800)	$5,87 \cdot 10^7$	+ +	+ +
38.	Ba,Na//Cl,MoO_4 $BaCl_2$+Na_2MoO_4= $BaMoO_4$+2NaCl	+611	-44,29 (800)	$7,79 \cdot 10^2$	+ +	+ +
39.	Ba,Na//Cl,WO_4 $BaCl_2$+Na_2WO_4= $BaWO_4$+2NaCl	+616	-111,62 (800)	$1,94 \cdot 10^7$	+ +	+ +

Продолжение таблицы 2

40.	Sr,Na//Cl,MoO_4 $SrCl_2+Na_2MoO_4=$ $SrMoO_4+2NaCl$	+697	-80,91 (800)	$1{,}92 \cdot 10^5$	+ +	+ +
41.	Sr,Na//Cl,WO_4 $SrCl_2+Na_2WO_4=$ $SrWO_4+2NaCl$	+766	-78,20 (800)	$1{,}27 \cdot 10^5$	+ +	+ +
42.	Ca,Na//Cl,MoO_4 $CaCl_2+Na_2MoO_4=$ $CaMoO_4+2NaCl$	+786	-99,20 (800)	$2{,}99 \cdot 10^6$	+ +	+ +
43.	Ca,Na//Cl,WO_4 $CaCl_2+Na_2WO_4=$ $CaWO_4+2NaCl$	+868	-108,82 (800)	$1{,}27 \cdot 10^7$	+ +	+ +
44.	Na,Tl//Cl,SO_4 $NaCl+Tl_2SO_4=$ $Na_2SO_4+2TlCl$	-117	-18,50 (800)	16,13	- -	- -
45.	Sr,Na//Cl,Br $2NaCl+SrBr_2=$ $SrCl_2+$ 2NaBr	+164	-17,72 (800)	$1{,}44 \cdot 10^6$	+ -	+ +
46.	Ba,Na//Cl,Br $2NaCl+BaBr_2=$ $BaCl_2+$ 2NaBr	+50	-1,58 (800)	1,27	+ -	+ -
47.	K,Li//CO_3,SO_4 $Li_2SO_4+K_2CO_3=$ $K_2SO_4+Li_2CO_3$	+34	-62,34 (800)	$1{,}17 \cdot 10^4$	+ +	+ +
48.	K,Li//Cl,SO_4 $2KCl+Li_2SO_4=$ $K_2SO_4+2LiCl$	+50	-73,42	$6{,}21 \cdot 10^4$	+ +	+ +
49.	K,Li//Mo,WO_4 $K_2WO_4+Li_2MoO_4=$ $K_2MoO_4+Li_2WO_4$	+35	-0,37	1,06	+ -	+ -
50.	K,Li//NO_3,WO_4 $2LiNO_3+K_2WO_4=$ $Li_2WO_4+2KNO_3$	+98	-97,19 (800)	$2{,}21 \cdot 10^6$	+ -	+ -

Продолжение таблицы 2

51.	K,Na//CO_3,SO_4 Na_2SO_4+K_2CO_3= K_2SO_4+Na_2CO_3	+143	-37,57 (800)	$2,84\cdot10^2$	+ +	+ +
52.	K,Na//CO_3,WO_4 Na_2WO_4+K_2CO_3= K_2WO_4+Na_2CO_3	+196	-7,91 (800)	3,29	+ +	+ +
53.	Ag,Pb//Cl,Br $PbBr_2$+AgCl= $PbCl_2$+AgBr	+94	-28,29 (673)	$1,57\cdot10^2$	+ +	+ -

Таким образом табл. 2 содержит обширный материал, имеющий значение для оценки качества того или иного параметра как меры наилучшим образом определяющий направленность обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя. Как следует из приведенных ниже данных элементарных расчетов, из эмпирических параметров, наилучшие результаты показывает температура: вероятность ее реализации 90,57% из 100% (48 случаев из 53), тогда как правило Густавсона реализуется в 42 случаях из 53, т.е. 79,25% из 100%. Температура как мера прогнозирования направления обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя превосходит все другие параметры аналогичного назначения, сравнима с термическим анализом и только термодинамике уступает. Здесь имеет смысл отметить, что обсуждение основного вопроса настоящей работы о температуре как меры направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствии растворителя в паре и сопоставлении с правилом Густавсона – явление не случайное. Оба принципа базируются на важнейших физических величинах – температуре и массе – интенсивного и экстенсивного параметров состояния систем, выходящих практически на все свойства веществ, участвующих в обменных процессах в отсутствие растворителя. В силу сказанного и в связи с доступностью численных значений параметров, используемых в них физических величин ($T_{пл}$ и молярные массы участвующих в обменных процессах веществ), обсуждаемые принципы являются не только самыми фундаментальными, но и универсальными среди эмпирических закономерностей используемых в настоящее время для прогнозирования направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя; они надежные «помощники» современного основного метода расчета сдвига равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя – термодинамического.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа вызвана к жизни потребностью практики – необходимостью оптимизации методов расчета направленности обменных реакций в тройных и более сложных системах в отсутствие растворителя, данные по которой представляют заметный научный и практический интерес. В работе, в меру возможностей авторов, сделана попытка критического анализа состояния проблемы с момента ее возникновения практически до конца XX столетия. В результате авторы пришли к выводу, что из предложенных в дотермодинамический период эмпирических закономерностей расчета обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя наибольшее внимание заслуживает во всех отношениях правило Густавсона. Из закономерностей более позднего времени (эпоха интенсивного развития и становления термодинамики) особый статус в решении проблемы направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя заняла температура – представление проф. Палкин [4], правил авторов [18] и настоящей статьи. Важно подчеркнуть, что оба правила проверялись на 53 системах различных типов (табл. 2) результаты которой показали их высокий «коэффициент полезного действия», особенно правила авторов. Принципиальное значение имеет здесь экспериментальный метод решения проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя имеет физико-химический анализ (акад. Курнаков Диаграммы состав-свойства) и, наконец, отметим, что, несомненно, над перечисленными правилами и методами превалирует химическая термодинамика, позволяющая в точной количественный форме выразить направление сдвига равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя. К сожалению, дать единый и безупречный алгоритм определения направления сдвига во взаимных системах в отсутствие растворителя – проблема достаточно трудная и, мы по этой причине в заключении ограничились указанием наиболее надежных из известных в настоящее время в науке подходов для ее решения.

Литература

1. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
2. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
3. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
4. Палкин А.П. Взаимосвязь и развитие тройных взаимных систем в расплавленном состоянии. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. 338 с.
5. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. М.: Высш. шк., 1991. 656 с.
6. Кислова А.И., Бергман А.Г. Взаимная система из хлоридов и вольфраматов лития и калия // Журн. неорган. химии. 1960. Т.5. №11. С. 2049 – 2052.
7. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1970. 592 с.
8. Проценко П.И. Удельные заряды ионов и их применение в физико-химическом анализе. В кн.: Физико-химический анализ солевых систем: тез. докл. второй республиканской конференции. Ноябрь, 1968. Ростов-на-Дону. С. 162 – 164.
9. Соловьев Ю.И. Очерки по истории физической химии. М.: Наука, 1964. 339 с.
10. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.: Наука, 1940. 562 с.
11. Воскресенская Н.К. О тепловых эффектах реакций обмена между солями с одинаковой валентности одноименных ионов. ДАН СССР. Т. XXI. №4. С. 585 – 588.

12. Воскресенская Н.К. Современное состояние исследований термодинамических свойств солевых расплавов. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М.: Металлургия, 1963. С. 42 – 53.

13. Воскресенская Н.К., Кривовязов Е.Л. Тепловые эффекты реакций обмена солей, содержащих одноименные ионы с разными зарядами // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. №6. С. 2426 – 2433.

14. Воскресенская Н.К. Аналитическое исследование правила Каблукова // Журн. неорган. химии. 1966. Т.11. С. 2387 – 2390.

15. Беляев И.Н. Обменное разложение солей в расплавах и характер химической связи // Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1. №7. С. 1501 – 1511.

16. Диогенов Г.Г. О сдвиге равновесия в тройных взаимных системах // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. №7. С. 1778 – 1782.

17. Диогенов Г.Г. О значении тепловых реакций в тройных взаимных системах // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. №3. С. 522 – 527.

18. Шурдумов Г.К. Температура как критерий направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя: Учебное пособие. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013. 27 с.

19. Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости солевых систем. Т. 2. М.:Наука, 1961. 585 с.

20. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977. 391 с.

References

1. Miheeva V.I. Metod fiziko-himicheskogo analiza v neorganicheskom sinteze. M.: Nauka, 1975. 272 s.

2. Anosov V.YA., Ozerova M.I., Fialkov YU.YA. Osnovy fiziko-himicheskogo analiza. M.: Nauka, 1976. 504 s.

3. Himicheskij ehnciklopedicheskij slovar'. M.: Sov. ehnciklopediya, 1983. 792 s.

4. Palkin A.P. Vzaimosvyaz' i razvitie trojnyh vzaimnyh sistem v rasplavlennom sostoyanii. Har'kov: Izd-vo Har'kovskogo un-ta, 1960. 338 s.

5. Volkov V.A., Vonskij E.V., Kuznecova G.I. Vydayushchiesya himiki mira. M.: Vyssh. shk., 1991. 656 s.

6. Kislova A.I., Bergman A.G. Vzaimnaya sistema iz hloridov i vol'framatov litiya i kaliya // ZHurn. neorgan. himii. 1960. T.5. №11. S. 2049 – 2052.

7. Gerasimov YA.I. i dr. Kurs fizicheskoj himii. T. 1. M.: Himiya, 1970. 592 s.

8. Procenko P.I. Udel'nye zaryady ionov i ih primenenie v fiziko-himicheskom analize. V kn.: Fiziko-himicheskij analiz solevyh sistem: tez. dokl. vtoroj respublikanskoj konferencii. Noyabr', 1968. Rostov-na-Donu. S. 162 – 164.

9. Solov'ev YU.I. Ocherki po istorii fizicheskoj himii. M.: Nauka, 1964. 339 s.

10. Kurnakov N.S. Vvedenie v fiziko-himicheskij analiz. M.: Nauka, 1940. 562 s.

11. Voskresenskaya N.K. O teplovyh ehffektah reakcij obmena mezhdu solyami s odinakovoj valentnosti od-noimennyh ionov. DAN SSSR. T. XXI. №4. S. 585 – 588.

12. Voskresenskaya N.K. Sovremennoe sostoyanie issledovanij termodinamicheskih svojstv solevyh rasplavov. Fizicheskaya himiya rasplavlennyh solej i shlakov. M.: Metallurgiya, 1963. S. 42 – 53.

13. Voskresenskaya N.K., Krivovyazov E.L. Teplovye ehffekty reakcij obmena solej, soderzhashchih odnoimennye iony s raznymi zaryadami // ZHurn. neorgan. himii. 1962. T. 7. №6. S. 2426 – 2433.

14. Voskresenskaya N.K. Analiticheskoe issledovanie pravila Kablukova // ZHurn. neorgan. himii. 1966. T.11. S. 2387 – 2390.

15. Belyaev I.N. Obmennoe razlozhenie solej v rasplavah i harakter himicheskoj svyazi // ZHurn. neorgan. himii. 1956. T. 1. №7. S. 1501 – 1511.

16. Diogenov G.G. O sdvige ravnovesiya v trojnyh vzaimnyh sistemah // ZHurn. neorgan. himii. 1982. T. 27. №7. S. 1778 – 1782.

17. Diogenov G.G. O znachenii teplovyh reakcij v trojnyh vzaimnyh sistemah // ZHurn. neorgan. himii. 1995. T. 40. №3. S. 522 – 527.

18. SHurdumov G.K. Temperatura kak kriterij napravlennosti obmennyh reakcij vo vzaimnyh sistemah v otsutstvie rastvoritelya: Uchebnoe posobie. Nal'chik: Kab.-Balk. un-t, 2013. 27 s.

19. Voskresenskaya N.K. Spravochnik po plavkosti solevyh sistem. T. 2. M.:Nauka, 1961. 585 s.

20. Posypajko V.I. i dr. Diagrammy plavkosti solevyh sistem. Trojnye vzaimnye sistemy. M.: Himiya, 1977. 391 s.