

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.7

НОНВАРИАНТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2019 г. Л. Солиев¹, *

¹Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
Таджикистан, 734003 Душанбе, пр-т Рудаки, 121

*E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com

Поступила в редакцию 13.07.2018 г.

После доработки 30.07.2018 г.

Принята к публикации 11.11.2018 г.

На основе принципа совместимости элементов строения диаграмм частных составляющих (n -компонентных) и общей $(n + 1)$ -компонентной систем с учетом требования правила фаз Гиббса разработан метод трансляции для прогнозирования и построения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем. Исследовано состояние невариантных равновесий в пятикомпонентной системе $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C . Показано, что в исследованной многокомпонентной системе реализуются такие варианты невариантных равновесий, при которых один и тот же состав равновесных твердых фаз может находиться в равновесии с насыщенным раствором различной концентрации. Следовательно, такое невариантное равновесие на диаграмме должно отображаться не точкой, а геометрическим (невариантным) образом, имеющим размер (его условно можно назвать квазиточкой). Размер этого образа определяется пределами изменения концентрации компонентов в равновесном насыщенном растворе.

Ключевые слова: геометрические образы, растворимость, диаграмма, фазовый комплекс

DOI: 10.1134/S0044457X1907016X

ВВЕДЕНИЕ

Основоположник теории и практики физико-химического анализа Н.С. Курнаков подразделял диаграммы состояния химических систем на две самостоятельные части: фазовый комплекс и координатный остов [1, 2]. Фазовый комплекс как самостоятельная часть химической диаграммы включает геометрические образы (поля, кривые, точки), расположенные на диаграмме согласно равновесной концентрации компонентов (составных частей) в жидкой фазе системы. В соответствии с правилом фаз Гиббса [3], положения невариантных точек на диаграмме должны отражать состояние системы, когда в равновесии с насыщенным раствором находится максимально допустимое число твердых фаз, исходя из компонентности системы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Варианты формирования невариантных точек тесно связаны с компонентностью системы. Чем больше компонентность системы, тем больше возможных путей (вариантов) формирования невариантных точек. Согласно теории физико-химического анализа [3], независимо от вариантов формирования невариантной точки, равновесная концентрация жидкой фазы для нее долж-

на быть постоянной. Однако, согласно данным [4], во многих случаях для одного и того же фазового состава осадков, соответствующих невариантным точкам, установлены равновесные насыщенные растворы с разным содержанием составных частей (компонентов). Например, в пятикомпонентной системе $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C для одной из невариантных точек установлены два разных состава равновесной жидкой фазы (табл. 1, данные [4]).

Как видно из табл. 1, для одного и того же состава равновесных твердых фаз характерна равновесная жидкая фаза с различным содержанием соответствующих солей. Следовательно, указанные четыре равновесные твердые фазы, отвечающие данной невариантной точке, могут совместно кристаллизоваться не при определенной (постоянной) концентрации равновесной для них жидкой фазы, а при определенном интервале концентраций содержащихся в ней солей. Это означает, что такая невариантная точка имеет определенный “размер” по концентрации солей в равновесной жидкой фазе. Если согласиться с таким утверждением, то, на наш взгляд, это может быть связано с путями (вариантами) достижения данного равновесного состояния.

Обоснованность вышеприведенных суждений подтверждается результатами прогнозирования

Таблица 1. Растворимость в системе NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C

Стр. в [4]	Состав насыщенного раствора, мас. %					Фазовый состав осадков
	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	H ₂ O	
868	0.70	3.34	1.27	42.16	52.53	Га + Си + Кр + Са · 6
869	0.69	1.48	3.01	40.92	53.90	Га + Си + Кр + Са · 6

Примечание. Га – галит NaCl, Си – сильвин KCl, Кр – карналлит KCl · MgCl₂ · 6H₂O, Са · 6 – CaCl₂ · 6H₂O.

фазовых равновесий (фазовых комплексов) многокомпонентных систем методом трансляции [5], который базируется на совместности элементов строения частных составляющих (например, *n*-компонентных) и общей (например, (*n* + 1)-компонентной) систем в одной диаграмме [6, 7] как один из наиболее универсальных методов исследования многокомпонентных систем [8].

Возможность осуществления такого метода прогнозирования строения многокомпонентных систем вытекает из высказывания Н.С. Курнакова, что "...всякую диаграмму многокомпонентной системы можно рассматривать как образованную из диаграммы системы с меньшим числом компонентов, усложненной введением новых компонентов или иных условий равновесия, причем характерные элементы более простой диаграммы не исчезают, а только принимают иной геометрический образ" [1, 2].

Согласно методу трансляции, трансформированные при переходе из *n*-компонентного в (*n* + 1)-компонентное состояние геометрические образы, в соответствии со своими топологическими свойствами и соблюдением правила фаз Гиббса, взаимно пересекаясь, образуют геометрические образы (поля, кривые, точки) системы на (*n* + 1)-компонентном уровне. Опыт применения метода трансляции для прогнозирования и построения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем (пяти- и шестикомпонентных) указывает на различные варианты формирования их геометрических образов [9–16]. Авторами [17–24] была предпринята попытка прогнозировать возможные сочетания твердых фаз в невариантных точках системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°C методом минимизации энергии Гиббса. Однако получаемые результаты не позволяли строить соответствующие диаграммы фазовых равновесий. Кроме того, по признанию самих авторов, с увеличением компонентности системы они становились все менее надежными. В настоящей статье рассмотрены варианты формирования невариантных точек пятикомпонентной системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C, установленные методом трансляции.

Методом растворимости [4] для пятикомпонентной системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O

при 25°C установлены три невариантные точки с равновесными твердыми фазами: 1) Га + Си + Кр + Са · 6, 2) Га + Кр + Тх + Би и 3) Га + Кр + Тх + Са · 6 (расшифровка обозначений равновесных твердых фаз приведена в примечании к табл. 1). Для невариантной точки 1 экспериментально найдены два состава насыщенного раствора, для двух других – по одному составу. Данные, полученные методом трансляции, подтверждают наличие в указанной системе трех невариантных точек и одновременно объясняют разный состав насыщенного раствора для одной и той же невариантной точки. Этот факт можно подтвердить, анализируя пути формирования невариантных точек системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пятикомпонентная система NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O включает четыре четырехкомпонентные системы, для которых при 25°C характерны указанные в табл. 2 невариантные точки с соответствующими для них равновесными твердыми фазами. Схематическая [25] диаграмма фазового комплекса системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C на уровне четырехкомпонентного состава, построенная по данным табл. 2, приведена на рис. 1.

Трансляция четверных невариантных точек на уровень пятикомпонентного состава в виде моновариантных кривых и их взаимное пересечение с соблюдением правила фаз Гиббса сопровождается образованием следующих пятерных невариантных точек:

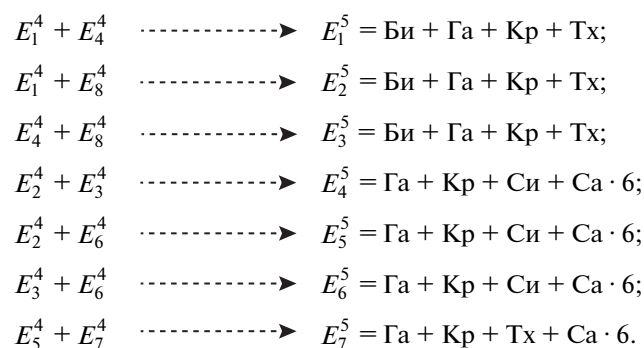


Таблица 2. Равновесные твердые фазы, соответствующие нонвариантным точкам системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C на уровне четырехкомпонентных составов

Нонвариантные точки	Равновесные твердые фазы	Нонвариантные точки	Равновесные твердые фазы
Система NaCl–KCl–MgCl ₂ –H ₂ O		Система NaCl–MgCl ₂ –CaCl ₂ –H ₂ O	
E_1^4	Би + Га + Кр	E_4^4	Би + Га + Тх
E_2^4	Га + Кр + Си	E_5^4	Га + Тх + Са · 6
Система NaCl–KCl–CaCl ₂ –H ₂ O		Система KCl–MgCl ₂ –CaCl ₂ –H ₂ O	
E_3^4	Га + Си + Са · 6	E_6^4	Кр + Си + Са · 6
		E_7^4	Кр + Тх + Са · 6
		E_8^4	Би + Кр + Тх

Примечание. Би – бишофит MgCl₂ · 6H₂O, Тх – тахидрид 2MgCl₂ · CaCl₂ · 12H₂O. См. также примечание к табл. 1.

Из семи образовавшихся пятерных нонвариантных точек точки E_1^5 , E_2^5 и E_3^5 , а также E_4^5 , E_5^5 и E_6^5 характеризуются идентичными равновесными твердыми фазами. Это означает, что они формируются в результате трехстороннего пересечения моновариантных кривых, образованных при трансляции четверных нонвариантных точек. Следовательно, для пятикомпонентной системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C характерно наличие не семи, а трех пятерных нонвариантных точек, сформированных следующим образом:

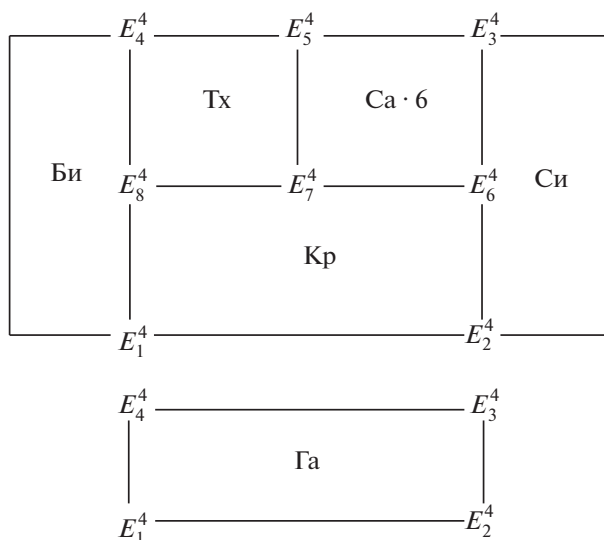
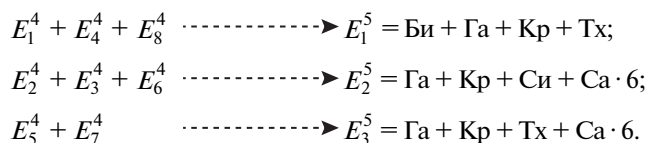


Рис. 1. Схематическая диаграмма фазового комплекса системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C на уровне четырехкомпонентного состава, построенная методом трансляции.

Схематическая [25] диаграмма фазового комплекса системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C, построенная по этим данным методом трансляции, приведена на рис. 2.

В обнаруженных методом трансляции нонвариантных точках данное равновесие экспериментально можно реализовать несколькими путями. Например, равновесие в нонвариантной точке E_3^5 может быть достигнуто при добавлении галита (NaCl) в раствор, насыщенный твердыми фазами Кр + Тх + Са · 6 (E_7^4), либо при добавлении карналлита (KCl · MgCl₂ · 6H₂O) в раствор, насыщенный твердыми фазами Га + Тх + Са · 6 (E_5^4), т.е. методом донасыщения [26]. Метод трансляции указывает также на третий способ достижения равновесия – смешивание насыщенного раствора с твердыми фазами, отвечающими точке E_5^4 , с таковым для точки E_7^4 и последующее приведение полученной смеси в равновесие при 25°C. Этот способ требует меньше временных и материальных затрат.

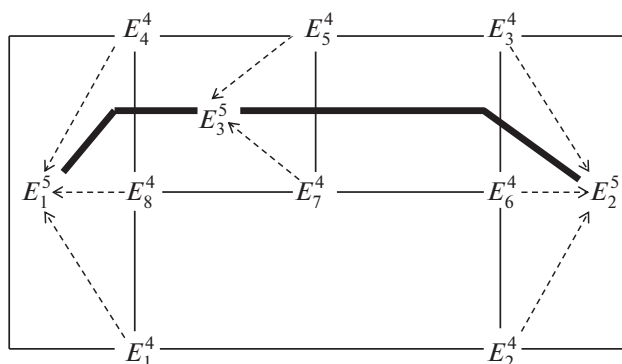


Рис. 2. Совмещенная схематическая диаграмма фазового комплекса системы NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C на уровнях четырех-, пятикомпонентного составов, построенная методом трансляции.

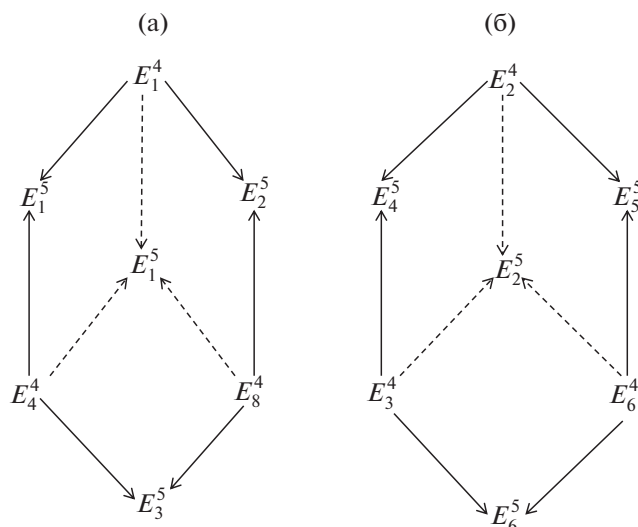


Рис. 3. Схема вариантов формирования пятерных невариантных точек системы $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C при трансляции четверных невариантных точек на уровень пятикомпонентного состава с фазовым составом осадков: а – Би + Га + Кр + Тх, б – Га + Кр + Си + Са · 6.

Путей реализации равновесий в двух других пятерных невариантных точках, сформированных тройным пересечением моновариантных кривых, значительно больше: по три варианта донасыщения исходных смесей четверных невариантных точек следующей твердой фазой и один вариант, связанный со смешиванием исходных насыщенных растворов всех трех четверных невариантных точек с характерными для них равновесными твердыми фазами и приведением полученной смеси в равновесие.

На основании вышеизложенного можно предположить, что различный состав насыщенного раствора невариантной точки многокомпонентной системы при одном и том же составе равновесных твердых фаз (табл. 1), связан с разными путями достижения равновесия. Формирование

пятерных невариантных точек E_1^5 и E_2^5 системы $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C показано на рис. 3, где сплошными линиями со стрелками обозначено двухстороннее пересечение, а пунктирными линиями со стрелками – трехстороннее пересечение моновариантных кривых при формировании невариантных точек E_1^5 и E_2^5 . Равновесные твердые фазы, характерные для невариантных точек, обозначенных на рис. 3, приведены в тексте выше.

Вышеизложенное позволяет предположить, что на диаграмме многокомпонентных систем невариантные равновесия могут отображаться не только в виде точек, которые лишены размера, но и в виде геометрических (невариантных) образов, имеющих определенный размер, который определяется разными составами равновесной жидкой фазы, характерными для одного и того же состава равновесных твердых фаз. При этом изменение состава равновесной жидкой фазы может быть связано с разными путями (вариантами) формирования данного геометрического (невариантного) образа. Такое предположение подтверждается не только рассмотренным выше примером растворимости пятикомпонентной системы $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C , но и исследованием других многокомпонентных систем. Например, для пятикомпонентной системы $\text{Na,K,Mg||SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ при 0 и 50°C экспериментально установлено [4], что для одного и того же состава равновесных твердых фаз возможен разный состав равновесной жидкой фазы (табл. 3). Разный химический состав насыщенного раствора в системе $\text{Na,K,Mg||SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ при 0 и 50°C (табл. 3) для одного и того же состава равновесных твердых фаз, соответствующих невариантным точкам, очевидно, можно объяснить порядком последовательного добавления определенных солей к исходной смеси, что согласуется с разными вариантами трансляции четверных невариантных точек на уровень пятикомпонентного состава.

Таблица 3. Растворимость в системе $\text{Na,K,Mg||SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$

Стр. в [4]	Состав насыщенного раствора, мас. %							Фазовый состав осадков
	NaCl	Na ₂ SO ₄	KCl	K ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄	H ₂ O	
Изотерма 50°C								
1000–1001	–	12.63	–	6.22	–	19.80	61.35	Ар + Гз + Лео + Си
	3.72	–	10.51	8.19	10.38	–	67.2	Ар + Гз + Лео + Си
Изотерма 0°C								
1014–1015	8.38	–	4.87	–	12.62	4.94		Га + Кр + Си + Эпс
	1.77	–	2.31	–	23.96	23.96		Га + Кр + Си + Эпс

Примечание. Ар – арканит K_2SO_4 , Гз – глазерит $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, Лео – леонит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Эпс – эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. См. также примечание к табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность соответствия одному и тому же составу равновесных твердых фаз невариантных точек равновесных жидких фаз, разных по химическому составу, если исследуемая система многокомпонентная. Это может быть обосновано многообразием путей достижения невариантного равновесия. Как показывает метод трансляции при прогнозировании и построении диаграмм фазовых комплексов пяти- и шестикомпонентных систем, такой вывод не противоречит основным принципам физико-химического анализа и правилу фаз Гиббса. Следовательно, невариантное равновесие на диаграммах многокомпонентных систем может быть отражено не только в виде точки (когда существует один вариант его формирования), но и в виде геометрического (невариантного) образа (его условно можно назвать квазиточкой), имеющего определенный размер (когда существует несколько вариантов достижения равновесия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курнаков Н.С. // Докл. АН СССР. 1939. Т. 25. № 5. 384 с.
2. Курнаков Н.С. Введение в физико-химической анализ. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 562 с.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
4. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 2. Кн. 1—2. СПб.: Химиздат, 2004. 1248 с.
5. Солиев Л. Деп. ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г. № 8990-В87.
6. Горощенко Я.Г. Физико-химической анализ гомогенных и гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, 1978. 490 с.
7. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 264 с.
8. Горощенко Я.Г., Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 7. С. 1676.
9. Soliev L., Usmonov M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 3. P. 452. [Солиев Л., Усмонов М.Б. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 3. С. 510.]
10. Soliev L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 5. P. 585. [Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 5. С. 663.]
11. Soliev L. // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. № 9. P. 1442. [Солиев Л. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1455.]
12. Soliev L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 1030. [Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1263.]
13. Soliev L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 8. P. 1008. [Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1110.]
14. Солиев Л. // Докл. АН Респ. Таджикистан. 2015. Т. 58. № 1. С. 57.
15. Солиев Л., Низомов И.М., Джумаев М.Т., Гулом И. // Вестн. Тадж. нац. ун-та. Сер. естествен. наук. 2015. № 1/1 (156). С. 131.
16. Tursunbadalov Sh., Soliev L. // J. Solution Chem. 2015. V. 44. Iss. 8. P. 1626.
17. Pitser K.S. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 268.
18. Pitser K.S., Mayarga G. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 19. P. 2300.
19. Pitser K.S., Mayarga G. // J. Solution Chem. 1974. V. 3. № 7. P. 359.
20. Pitser K.S., Kim J. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 18. P. 5701.
21. Harvie C.F., Weare J.H. // Geochem. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. № 7. P. 981.
22. Wood J.R. // Geochem. Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. № 8. P. 1147.
23. Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H. // Geochem. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. № 9. P. 1335.
24. Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H. // Geochem. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. № 9. P. 1603.
25. Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 5. С. 1305.
26. Горощенко Я.Г., Солиев Л., Горников Ю.И. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 12. С. 1277.