

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ УДЕЛЬНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ПЛАВЛЕНИЯ НОНВАРИАНТНЫХ СОСТАВОВ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шашиков М.О., Фролов Е.И.

*ФГБОУ ВПО Самарский Государственный технический университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д.244.*

e-mail: maxwellsim@yandex.ru

поступила в редакцию 11 июля 2013 года

Аннотация

Исследования многокомпонентных систем требуют знания величин удельной энтальпии плавления двухкомпонентных невариантных составов входящих в исследуемый объект. Удельная энтальпия плавления является одной из важнейших характеристик при выборе использования составов на практике. Так состав можно использовать в качестве электролита для химического источника тока (где энтальпия плавления должна быть минимальна), либо как теплоаккумулирующий материал (где энтальпия плавления должна быть максимальна). Для того чтобы определить в какой области можно применять данный состав необходимо предварительно оценить его возможную удельную энтальпию плавления. Данная работа посвящена определению и сравнению экспериментальных удельных энтальпий плавления с расчётными на примере всех бинарных галогенидных систем состоящих из щелочных металлов (кроме лития), вида $Me/\Gamma_1, \Gamma_2$ ($Me = Na, K, Rb, Cs; \Gamma_1 = F, Cl, Br, I; \Gamma_2 = Cl, Br, I$).

Ключевые слова: *удельная энтальпия плавления, галогениды щелочных металлов, двухкомпонентные системы.*

Введение. Современные отрасли промышленности требуют создания новых перспективных материалов, обладающих широким диапазоном эксплуатационных характеристик. Множество технологических процессов и конструирование изделий связаны с использованием неорганических функциональных композиций на основе солей. Наиболее распространёнными и важными в технологическом отношении являются соли галогенидов. Такие солевые композиции востребованы в качестве сред для проведения химических реакций, для выращивания монокристаллов и полупроводниковых соединений, растворителей тугоплавких оксидов, электролитов разнообразного назначения, флюсов для сварки и пайки, рабочих тел тепловых аккумуляторов, носителей для сглаживания пиковых нагрузок устройств, работающих при высоких температурах, получения расплавов и растворителей для ядерной энергетики [1-4].

Солевые расплавы галогенидов находят широкое применение в качестве электролитов химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов [5-7]. Важными параметрами этих систем являются температуры и удельные энтальпии плавления. Для целесообразности исследования многокомпонентных систем необходимо знать значения удельных энтальпий плавления двухкомпонентных невариантных составов входящих в исследуемый объект. Удельная энтальпия плавления является одной из важнейших характеристик при выборе использования составов на практике. Так как состав можно использовать в качестве электролита для химического источника тока (где энтальпия плавления должна быть минимальна), либо как теплоаккумулирующий материал (где энтальпия плавления должна быть максимальна). Для того чтобы определить в какой области можно применять данный состав необходимо предварительно оценить его возможную удельную энтальпию плавления. Поэтому работа посвящена определению и сравнению экспериментальных удельных энтальпий плавления с расчётными на примере всех бинарных галогенидных систем состоящих из щелочных металлов (кроме лития), вида $Me/\Gamma_1, \Gamma_2$ ($Me = Na, K, Rb, Cs; \Gamma_1 = F, Cl, Br, I; \Gamma_2 = Cl, Br, I$). Полученные значения $\Delta_m H$ дают возможность судить о более экономически выгодном направлении исследования. Целями данной работы

были следующие: экспериментальное и расчетное определение удельных энтальпий плавления ($\Delta_m H$) двухкомпонентных невариантных составов систем из галогенидов щелочных металлов ($Me = Na, K, Rb, Cs$). Установление лучшей приближенности экспериментальных значений $\Delta_m H$ к расчетным по формулам (1-3) [8-10]. Анализ изменения $\Delta_m H$ в рядах бинарных галогенидных систем с минимумом ($Me//Cl, Br$) и эвтектического типа ($Me//F, Br$). Объектом исследования, служили бинарные смеси из галогенидов щелочных металлов, а именно с минимумами ($Me//Cl, Br$; $Me//Br, I$) и эвтектического типа ($Me//F, Cl$; $Me//F, Br$; $Me//F, I$; $Me//Cl, I$) [11-13].

Экспериментальная часть.

Двухкомпонентные системы исследованы методом дифференциального термического анализа (ДТА) [14]. Датчиком температуры служила Pt-Pt/Rh (10% Rh) термопара, в качестве регистрирующего прибора использовали автоматический потенциометр КСП-4. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный Al_2O_3 . Скорость нагревания (охлаждения) образцов составляла 12-15 град/мин. Системы исследованы в интервале температур 300-926°C. Массы навесок составляли 0.3 г.

Исходные реактивы квалификации «чда», «х.ч.» были предварительно обезвожены и прокалены. Контроль чистоты реактивов осуществляли методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3.0 (CuK_α -излучение, Ni- β -фильтр) и методом ДТА по температурам.

Экспериментальное значение удельных энтальпий плавления невариантных составов определяли согласно следующей формуле:

$$\Delta_m H_{\text{сост.}} = (\Delta_m H_{\text{эт.}} \cdot S_{\text{сост.}} \cdot T_{\text{сост.}}) / (S_{\text{эт.}} \cdot T_{\text{эт.}}) \quad (1)$$

где $\Delta_m H_{\text{эт.}}$ – удельная энтальпия плавления эталонного вещества, близкого по температуре плавления к исследуемому составу, Дж/г; $S_{\text{сост.}}$, $S_{\text{эт.}}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие плавлению невариантного состава и эталонного вещества соответственно, mm^2 ; $T_{\text{эт.}}$ – температура плавления эталонного вещества, К.

Удельная энтальпия плавления невариантных составов определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Ограничение площади пика осуществляли в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [15], реализованными в программе DSK Tools 2.0 [16].

С целью использования аппарата математической статистики измерение энтальпии плавления невариантных сплавов проводили 7 раз. Для исключения промахов из числа рассматриваемых результатов использовали метод с использованием Q-критерия [17]. Суть этого метода заключается в следующем. Рассчитывали величину $Q_{\text{экс}}$, равную отношению разности выпадающего (x_m) и ближайшего к нему результата (x_k) к размаху варьирования (размах варьирования определяли как разность наибольшего (x_m) и наименьшего (x_j) из результатов выборочной совокупности):

$$Q_{\text{экс}} = \left| \frac{x_m - x_k}{x_m - x_j} \right| \quad (2).$$

Для выборки из семи ($n=7$) результатов рассчитывали среднее значение и дисперсию:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad D = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (3), (4).$$

Стандартное отклонение и границы доверительного интервала определяли, используя выражения:

$$s = \sqrt{D} \quad (5)$$

$$\delta = \pm \frac{t_{P,f} \times s}{\sqrt{n}} \quad (6),$$

где: $f = n-1$ – число степеней свободы; P – доверительная вероятность; $t_{P,f}$ – критерий Стьюдента, равный 2,45 при $P = 0,95$ и $f = 6$.

С помощью математической статистики, определены границы доверительного интервала и удельная энтальпия плавления. Значения удельных энтальпий плавления приведены в таблице 1, при выбранном количестве измерений и доверительной вероятности 0,95.

Для всех невариантных составов представленных систем, согласно правилу аддитивности, были рассчитаны удельные энтальпии плавления по следующим формулам (7, 8):

$$\Delta_m H_{\text{сост.}} = (\Delta_m S_1 \cdot x_1 + \Delta_m S_2 \cdot (1 - x_1)) \cdot T_{\text{сост.}} \quad (7),$$

где $\Delta_m S_1$ и $\Delta_m S_2$ – удельная энтропия плавления первого и второго компонента соответственно в двухкомпонентной системе, Дж/(г·К); x_1 – содержание первого компонента, масс. %; $T_{\text{сост.}}$ – температура плавления невариантного состава, К.

$$\Delta_m H_{\text{сост.}} = \Delta_m H_1 \cdot x_1 + \Delta_m H_2 \cdot (1 - x_1) \quad (8),$$

где $\Delta_m H_1$ и $\Delta_m H_2$ – удельная энтальпия плавления первого и второго компонента соответственно, Дж/г.

В таблице приведенной ниже представлены результаты расчетных и экспериментальных данных, полученных по формулам (1, 7, 8) для всех бинарных галогенидных систем с щелочными металлами (кроме лития), общего вида Me// Γ_1, Γ_2 ($\Gamma_1 = \text{F, Cl, Br, I}$; $\Gamma_2 = \text{Cl, Br, I}$).

Таблица 1. – Расчетные и экспериментальные значения удельных энтальпий плавления двухкомпонентных систем вида Me// Γ_1, Γ_2 .

Система	$\Delta_m H_{\text{экс.}}$, Дж/г (ф-ла «1»)	Расчет по аддитивности	
		$\Delta_m H_{\text{расч.}}$, Дж/г (ф-ла «7»)	$\Delta_m H_{\text{расч.}}$, Дж/г (ф-ла «8»)
1	2	3	4
NaF-NaCl (эвтектич.)	427	473	566
NaF-NaBr (эвтектич.)	241	274	326
NaF-NaI (эвтектич.)	167	171	195
NaCl-NaBr (минимум)	275	294	300
NaCl-NaI (эвтектич.)	-	187	220
NaBr-NaI (минимум)	120	172	183
KF-KCl (эвтектич.)	179	334	412
KF-KBr (эвтектич.)	226	231	286
KF-KI (эвтектич.)	152	161	200
KCl-KBr (минимум)	186	249	255
KCl-KI (эвтектич.)	-	181	208
KBr-KI (минимум)	128	161	167
RbF-RbCl (эвтектич.)	170	173	218
RbF-RbBr (эвтектич.)	122	144	182
RbF-RbI (эвтектич.)	105	105	134
RbCl-RbBr (минимум)	111	150	154
RbCl-RbI (эвтектич.)	-	116	133
RbBr-RbI (минимум)	-	113	120
CsF-CsCl (эвтектич.)	92	99	131
CsF-CsBr (эвтектич.)	85	94	124
CsF-CsI (эвтектич.)	80	86	113
CsCl-CsBr (минимум)	98	111	114
CsCl-CsI (эвтектич.)	-	90	107
CsBr-CsI (минимум)	39	105	104

Обсуждение результатов.

По приведенным выше данным, были построены зависимости удельных энтальпий плавления невариантных составов от порядкового номера щелочного металла (рисунки 1-4).

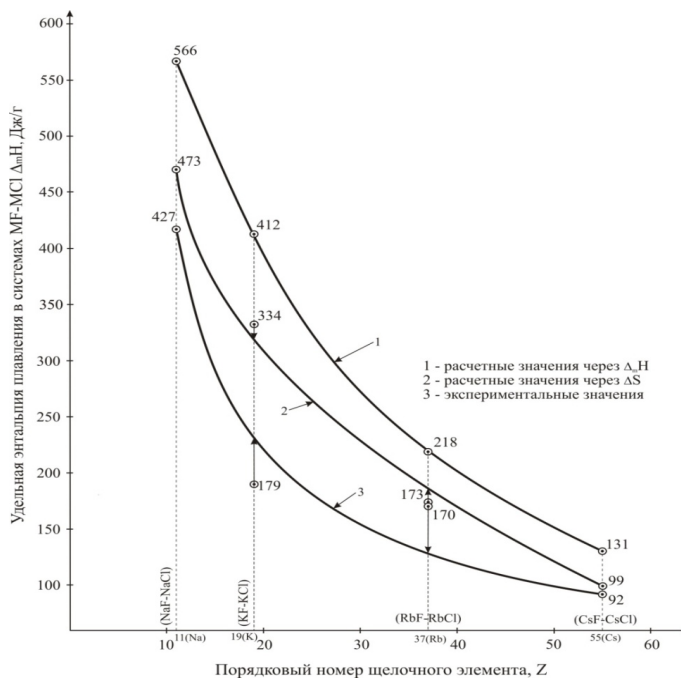


Рисунок 1. – Изменения расчетных и экспериментальных значений удельных энтальпий плавления систем ряда MF-MCl от порядковых номеров щелочных элементов.

По рисункам (рисункам 1-4) видно, что максимальное отклонение расчетных данных от экспериментально полученных результатов показывают системы с минимумом, а более близкие к расчетным, эвтектические системы вида M//F,Br и M//F,I (рисунок 2).

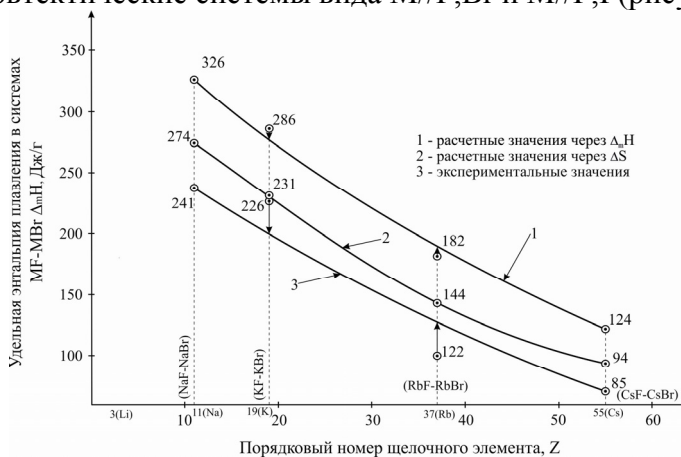


Рисунок 2. – Изменения расчетных и экспериментальных значений удельных энтальпий плавления систем ряда MF-MBr от порядковых номеров щелочных элементов.

Для предварительно расчета значений $\Delta_m H$ целесообразнее пользоваться формулой (7), так как полученные с помощью нее результаты (посчитанные через энтропию плавления индивидуальных компонентов), оказались ближе к экспериментальным значениям.

По рисунку 3, можно предположить, что в экспериментальных значениях $\Delta_m H$ будут прослеживаться определенные закономерности, это позволит предварительно спрогнозировать реальное значение $\Delta_m H$. Системы эвтектического типа показывают плавное изменение значений $\Delta_m H$ (рисунок 4).

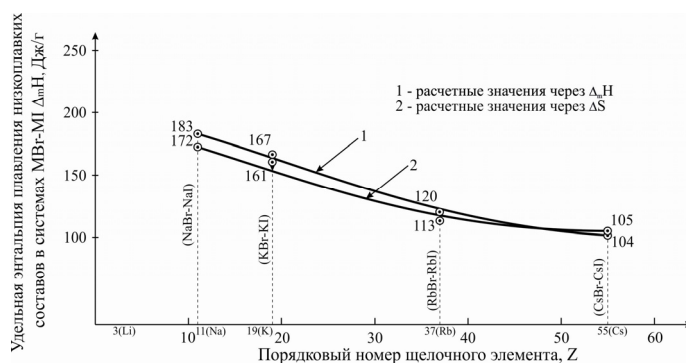


Рисунок 3. – Изменения расчетных значений удельных энтальпий плавления систем ряда MBr-MI от порядковых номеров щелочных элементов.

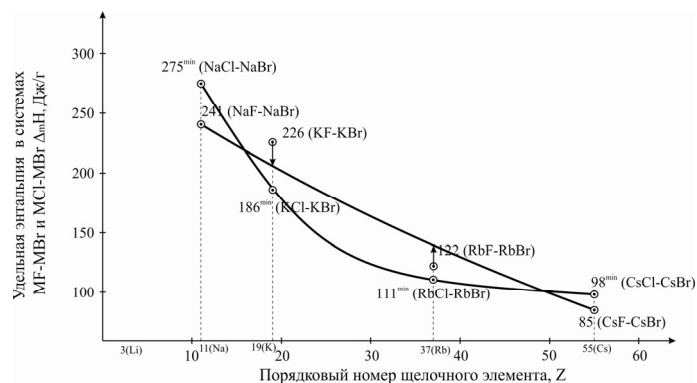


Рисунок 4. – Сравнение экспериментальных значений удельных энтальпий плавления в рядах систем MF-MBr и MCl-MBr от порядковых номеров щелочных элементов.

Заключение. В ходе данной работы были рассчитаны удельные энтальпии плавления эвтектических составов и составов минимумов по правилу аддитивности, используя данные по удельным энтальпиям и энтропиям плавления исходных веществ. Экспериментально определены удельные энтальпии плавления 19 нонвариатных составов. Проанализированы и сравнены некоторые экспериментальные и расчетные значения $\Delta_m H$ систем вида Me//Г₁,Г₂. Проведено сравнение изменений $\Delta_m H$ в системах эвтектического типа и системах с минимумом на кривой моновариантного равновесия.

Благодарность. Выражаем благодарность заведующему кафедрой «Общая и неорганическая химия» Самарского Государственного технического университета Гаркушину Ивану Кирилловичу.

Список литературы

- 1) Варыпаев Н.Н. Химические источники тока. М.: Высш. школа. 1990. 240 с.
- 2) Кромптон Т. Первичные источники тока. М.: Мир. 1986. 328 с.
- 3) Варламов Р.Г. Современные источники питания. М.: ДМК. 1998. 192 с.
- 4) Лашко С.В., Павлов В.И., Парамонова В.П. Экзотермическая пайка (сварка) проводов расплавленными галогенидами // Сварочное пр-во. 1973. №5. С.38-39.
- 5) Чернеева Л.И., Радионова Е.К., Мартынова Е.М. и др. Энтальпии плавления солевых эвтектик. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Ин-т высоких температур АН СССР. 1980. №3. 56 с.
- 6) Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных систем. М.: Химия. 1984. 112 с.
- 7) Коровина Н.В., Скундина А.М. Химические источники тока. М.: Изд-во МЭИ. 2003. 740 с.
- 8) Garkushin I.K., Dvoryanova E.M., Aphanasieva O.U. The melting enthalpy calculation and experimental determination of two- and three-component saline eutectic mixture // Abstracts of the XVII International conference on thermodynamics in Russia: In 2 Volumes. Kazan, Russia. 2009. V.1. P.337.

- 9) Шашков М.О., Фролов Е.И., Гаркушин И.К. Изменение удельных энтальпий плавления в рядах систем MF-MBr и MCl-MBr (M – Li, Na, K, Rb, Cs) и их анализ // Тез. докл. Шестой Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием Менделеев-2012. СПб. 2012. 368 с.
- 10) Шашков М.О., Фролов Е.И. Анализ расчетных и экспериментальных значений удельных энтальпий плавления в рядах: M/F, Г (M - Li, Na, K, Rb, Cs; Г - Cl, Br, I) // Тезисы докладов XXXVIII Самарской областной студенческой научной конференции. Самара. 2012. 330 с.
- 11) Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости из безводных неорганических солей. Т.2. Двойные системы. М.-Л.: АН СССР. 1961. 845 с.
- 12) Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом. М.: Metallurgia. 1977. 415 с.
- 13) Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: Metallurgia. 1977. 303 с.
- 14) Бурмистрова Н.П., Прибылов К.П., Савельев В.П. Комплексный термический анализ. Казань: КГУ. 1981. 110 с.
- 15) Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgia. 1979. 208 с.
- 16) Lombardi G. For better thermal analysis – International Confederation for Thermal Analysis. Rome. 1980. 46 p.
- 17) Федотов С.В., Мощенский Ю.В. Интерфейсное программное обеспечение DSC Tool. Самара: СамГТУ. 2004. 23 с.
- 18) Фадеева В.И., Барбалат Ю.А., Гармаш А.В. и др. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М.: Высш. шк. 2002. 412 с.