

УДК 54.04

М.В. Мазанников, студ., м.н.с.,
С.В. Чернышев, студ.,
А.М. Потапов, д.т.н., в.н.с.,
Ю.П. Зайков, д.х.н., проф.
Институт высокотемпературной электрохимии,
УрО РАН, Екатеринбург, Россия

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИФТОРИДОВ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСОЛЕВОМ РЕАКТОРЕ

Жидкосольевой реактор представляет собой сложную, многокомпонентную систему на основе расплавов LiF - BeF₂ (2:1 мол.) или LiF - NaF - KF (46.5-11.5-42 мол. %). Для обеспечения его нормального функционирования необходимо решить множество вопросов - поддержание оптимального окислительно-восстановительного потенциала среды, минимизации коррозии, выведения продуктов деления и др. Большую помощь в решении всех этих вопросов может оказать термодинамическое моделирование, которое в некоторых случаях ограничено недостатком термодинамических данных для некоторых веществ. В частности, существенной проблемой является обращение с лантанидами. Некоторые лантаниды могут образовывать дифториды, термодинамических данных по которым в литературе почти нет.

Целью работы является оценка стандартных энтальпии и энтропии образования, а также теплоемкости при стандартных условиях дифторидов лантанидов.

Известно, что в силу особенностей их электронного строения, свойства лантанидов и их соединений близки между собой, а в ряду от Ce до Lu меняются плавно. Изменения обусловлены “лантаноидным сжатием” [1] в результате которого радиусы ионов в этом ряду уменьшаются, а ионный потенциал (z/r^+ - отношение заряда к радиусу иона) увеличивается. Из общей закономерности часто выпадает европий [1, 2].

Возможности существования и синтеза всех возможных дихлоридов лантанидов подробно рассмотрены в работе [2].

Наша оценки термодинамических параметров дифторидов лантанидов основывается на предположении о плавном и *параллельном* изменении свойств дихлоридов и дифторидов. Термодинамические данные по дихлоридам лантанидов были взяты из диссертации [2] и из

базы данных программного комплекса HSC Chemistry 9.9 [3]. Для “сдвига”, то есть насколько дифториды отличаются от дихлоридов использовали данные по SmF_2 [3] и EuF_2 [4].

Строили зависимости энтальпии, энтропии или теплоёмкости от обратного радиуса катиона. То есть фактически от ионного момента катиона лантанида. Поскольку все рассматриваемы катионы имели одинаковый заряд +2, то строили просто от величины обратного радиуса. Радиусы катионов брали по Шеннону [5] в нм.

Экстраполяция производилась следующим образом: от крайней известной точки дифторида строилась прямая под таким же наклоном, как и прямая, соединяющая две соседние точки усредненных данных дихлоридов. Полученные графики представлены на Рис. 1-3.

На рисунках 1-3 треугольниками нанесены данные по дихлоридам, заимствованные из диссертации [2]. Большие круглые точки соответствуют данным по дихлоридам взятым из базы данных программы HSC. Квадратиками выделены оценочные данные дифторидов. Открытые квадратика соответствуют данным по дифторидам из статьи [4]. Кривая с маленькими круглыми точками соответствует средним значениям данных HSC и Горюшкина.

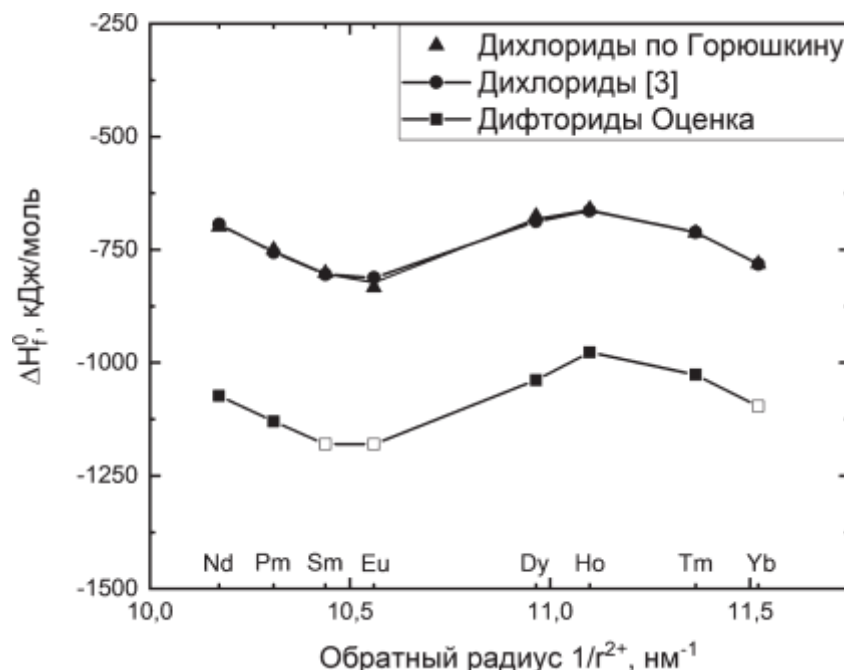


Рисунок 1– Стандартные энтальпии образования дихлоридов и дифторидов лантанидов

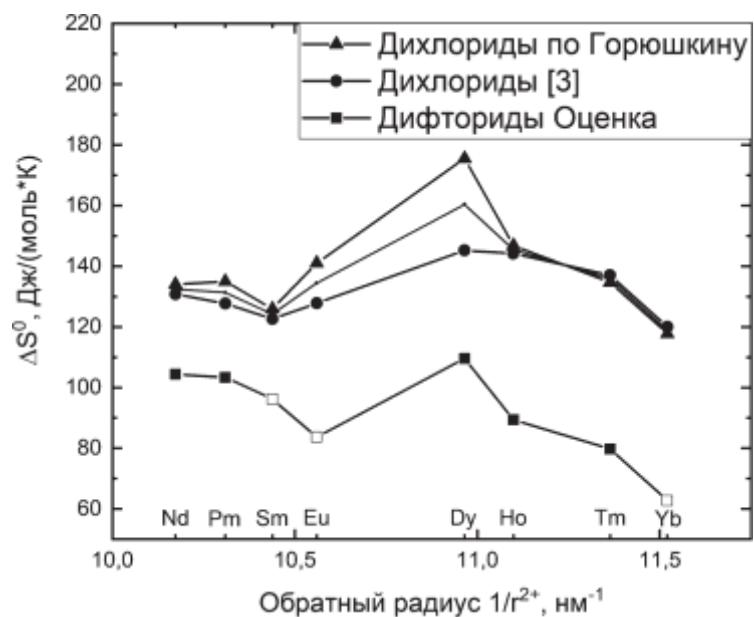


Рисунок 2 – Стандартные энтропии дихлоридов и дифторидов лантанидов

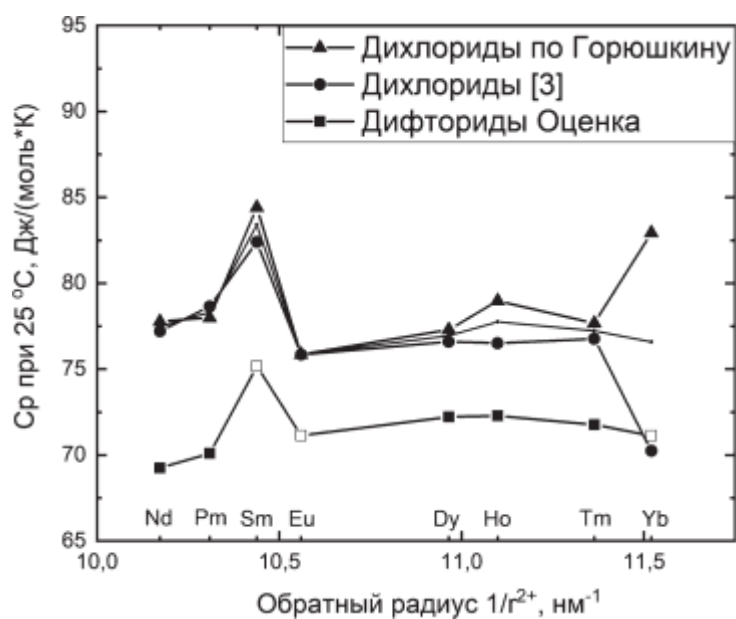


Рисунок 3 – Теплоемкость дихлоридов и дифторидов лантанидов при стандартных условиях

Имеющиеся и оценённые термодинамические параметры дифторидов лантанидов сведены вместе в таблице 1.

Таблица 1 – Термодинамические параметры дифторидов лантанидов

LnF_2	ΔH_f^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	C_p^0 , Дж/(моль·К)	Источник
NdF_2	-1073	104.4	69.26	Наша оценка
PmF_2	-1130	103.3	70.09	Наша оценка
SmF_2	-1180	96.23	75.17	[3]
EuF_2	-1180	83.68	71.13	[4]
DyF_2	-1039	109.6	72.23	Наша оценка
HoF_2	-976.8	89.37	72.29	Наша оценка
TmF_2	-1027	79.76	71.76	Наша оценка
YbF_2	-1096	62.76	71.13	[4]

Используя аналогию в изменении свойств дихлоридов и дифторидов оценены стандартные энтальпии, энтропии и теплоёмкость дифторидов неодима, диспрозия, гольмия, тулия и иттербия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1972, 272 с.
2. Горюшкин, В.Ф. Физико-химические свойства и синтез дихлоридов лантанидов: дисс. соиск. ... докт. хим. наук: 02.00.04. - Сиб. гос. индустриальный Университет, Новокузнецк, 1998 - 314 с.
3. A. Roine, HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.
4. Филиппенко Н.В., Морозов Е.В., Гиричева Н.И., Краснов К.С. Термодинамические характеристики фторидов и хлоридов европия и иттербия. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. (1972) **15** № 9, с.1416-1418.
5. Shannon R.D. and Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii. Acta Crystallographica (1970) 26B No. 5, pp.1046-1048.