

Н.Л. Ярым-Агаев, Ю.П. Кубрак

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СИСТЕМ, СОСТАВЛЕННЫХ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Насыщенные пары над смесями расплавленных солей представляют значительный интерес для термодинамики насыщенного пара с химически взаимодействующими в паре компонентами в связи с тем, что в них во многих случаях, кроме молекул компонентов присутствуют молекулы ассоциатов и комплексов и между всеми молекулярными формами устанавливается химическое равновесие.

В настоящее время можно высказать некоторые соображения о строении и об энергиях связи ассоциатов и комплексов в паре, что позволяет теоретически оценить параметры равновесия и получить соотношения для вычисления давления насыщенного пара при определенных представлениях о строении жидкой фазы. С этой точки зрения, по-видимому, наибольший интерес представляют галогениды щелочных металлов и их смеси. Их насыщенный пар в значительных количествах содержит димерные и комплексные молекулы, а жидкая фаза может рассматриваться как ионный раствор, для которого с наибольшей степенью приближения должны реализоваться теоретические ионные модели.

В качестве объектов рассмотрения выбраны двухкомпонентные системы  $K(Cl-Br)$ ,  $K(Br-I)$ ,  $K(Cl-I)$  ( $Na-K$ ) $Br$  и трехкомпонентная система  $K(Cl-Br-I)$ , изотермы давления насыщенного пара которых исследованы авторами. Методом "точек кипения" в изобарическом варианте измерены давления насыщенного пара указанных систем в интервале температур  $940-1010^{\circ}C$ . Экспериментальная зависимость давления от температуры в исследованном интервале температур хорошо описывается уравнениями вида

$$\lg P = -AT^{-1} + B. \quad (1)$$

Табл. 1. Коэффициенты уравнения (1) двухкомпонентных систем (состав расплава выражен в мольных долях второго компонента).

Система	Состав расплава	A	B
K(Cl - Br)	0,00	9075,0	8,3254
	0,20	9553,7	8,7320
	0,39	9233,0	8,5262
	0,59	9012,3	8,3865
	0,78	8736,2	8,2029
	1,00	8819,3	8,3025
K(Cl - I)	0,00	9075,0	8,3254
	0,18	8188,5	7,7574
	0,44	8051,0	7,7784
	0,58	8251,4	7,9991
	0,80	7848,0	7,7532
	1,00	8012,5	7,9362
K(Br - I)	0,00	8819,3	8,3025
	0,17	8651,9	8,2203
	0,20	8866,6	8,4093
	0,39	8856,2	8,4619
	0,62	8329,4	8,1017
K(Br - I)	0,81	8142,4	8,0010
	1,00	8012,5	7,9362
(Na - K) Br	0,00	9370,9	8,7095
	0,20	9251,0	8,6111
	0,40	8780,1	8,2533
	0,60	8757,8	8,2396
	0,80	8529,6	8,0769
	1,00	8819,3	8,3025

Табл. 2. Коэффициенты уравнения (1) трехкомпонентной системы K(Cl-Br-I)

Состав расплава			А	В
$x_{KCl}$	$x_{KBr}$	$x_{KI}$		
1,00	0,00	0,00	9075,0	8,3254
0,00	1,00	0,00	8819,3	8,3025
0,00	0,00	1,00	8012,5	7,9362
0,792	0,113	0,095	8926,0	8,2953
0,449	0,455	0,096	8966,7	8,3916
0,460	0,105	0,435	8622,7	8,2344
0,352	0,352	0,296	8516,4	8,1205
0,110	0,780	0,110	8635,5	8,1705
0,105	0,200	0,695	8596,6	8,3197
0,100	0,460	0,440	8250,8	7,9939

Коэффициенты уравнения (1), найденные путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в табл.1 и 2 (при выражении давления пара в мм рт.ст.). Ошибка в определении давления насыщенного пара не превышает 3%.

Данные табл.1, 2 использованы для расчета изотерм давления двухкомпонентных систем и изотермических поверхностей давления трехкомпонентной системы. Полученные изотермы свидетельствуют, что зависимость давления насыщенного пара от состава расплава для систем K(Cl-Br), K(Br-I) и (Na - K)Br описывается прямыми линиями (рис. 1), а для системы K(Cl-I) наблюдается незначительное, но превышающее ошибку измерений, положительное отклонение изотерм

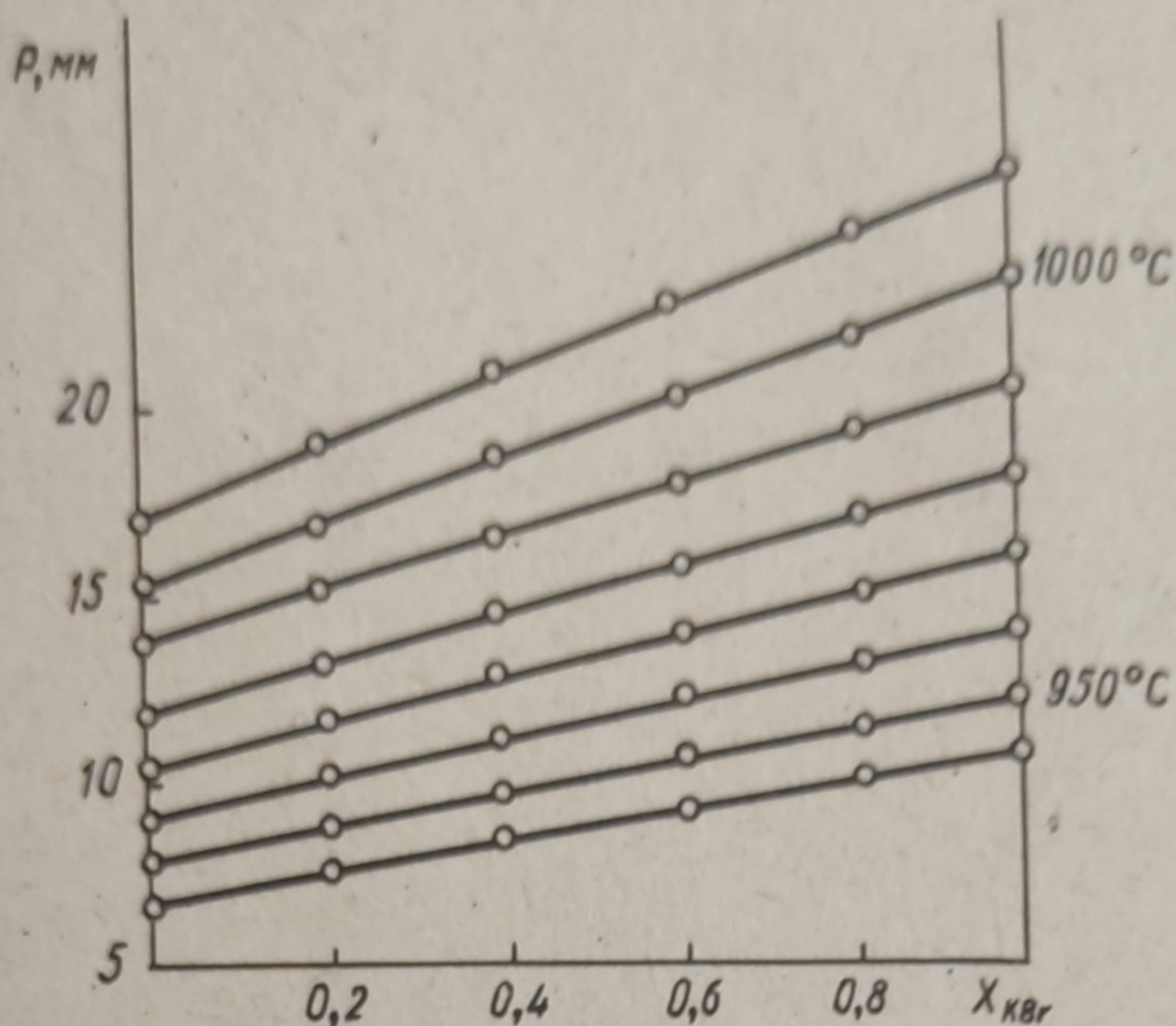


Рис. 1. Изотермы давления насыщенного пара системы  $K(Cl-Br)$ .

от аддитивной прямой (рис. 2). Изотермические поверхности давления трехкомпонентной системы  $K(Cl-Br-I)$  при составах, богатых  $KBr$ , представляют собой плоскости, которые искривляются при составах  $KBr$  меньше 20% (мольн.) (рис. 3).

Давление насыщенного пара систем с химическим взаимодействием компонентов в паре является аддитивной величиной парциальных давлений всех молекулярных форм и может быть описано уравнением (для давлений меньше 1 атм)

$$P = \sum_{i=1}^k P_i^0 a_i + \sum_{i=1}^k K_{ii} (P_i^0 a_i)^2 + \sum_{i=1}^k K_{iii} (P_i^0 a_i)^3 + \dots + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k K_{ij} P_i^0 P_j^0 a_i a_j + \dots, \quad (2)$$

где  $P_i^0$ ,  $P_j^0$  — парциальные давления мономерных молекул над чистыми компонентами;  $K_{ii}$ ;  $K_{iii}$ ;  $K_{ij}$  ... — константы полимеризации и комплексообразования в паре;  $a_i$ ;  $a_j$  ... — активности компонентов в жидкой фазе.

Для изучаемых систем, в паре которых в основном содержатся мономеры, димеры и комплексы, образованные двумя молекулами компонентов, уравнение (2) может быть записано в виде

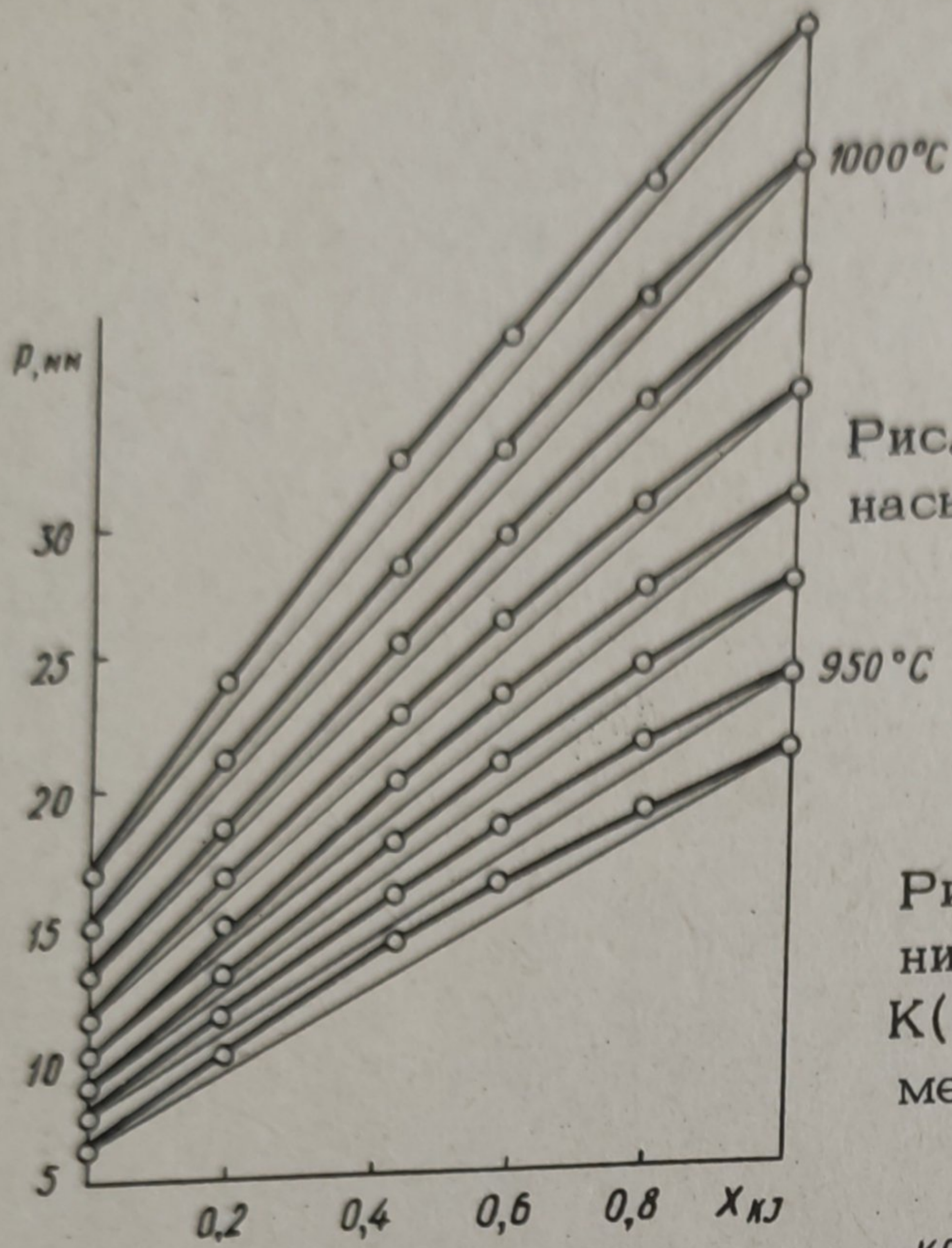
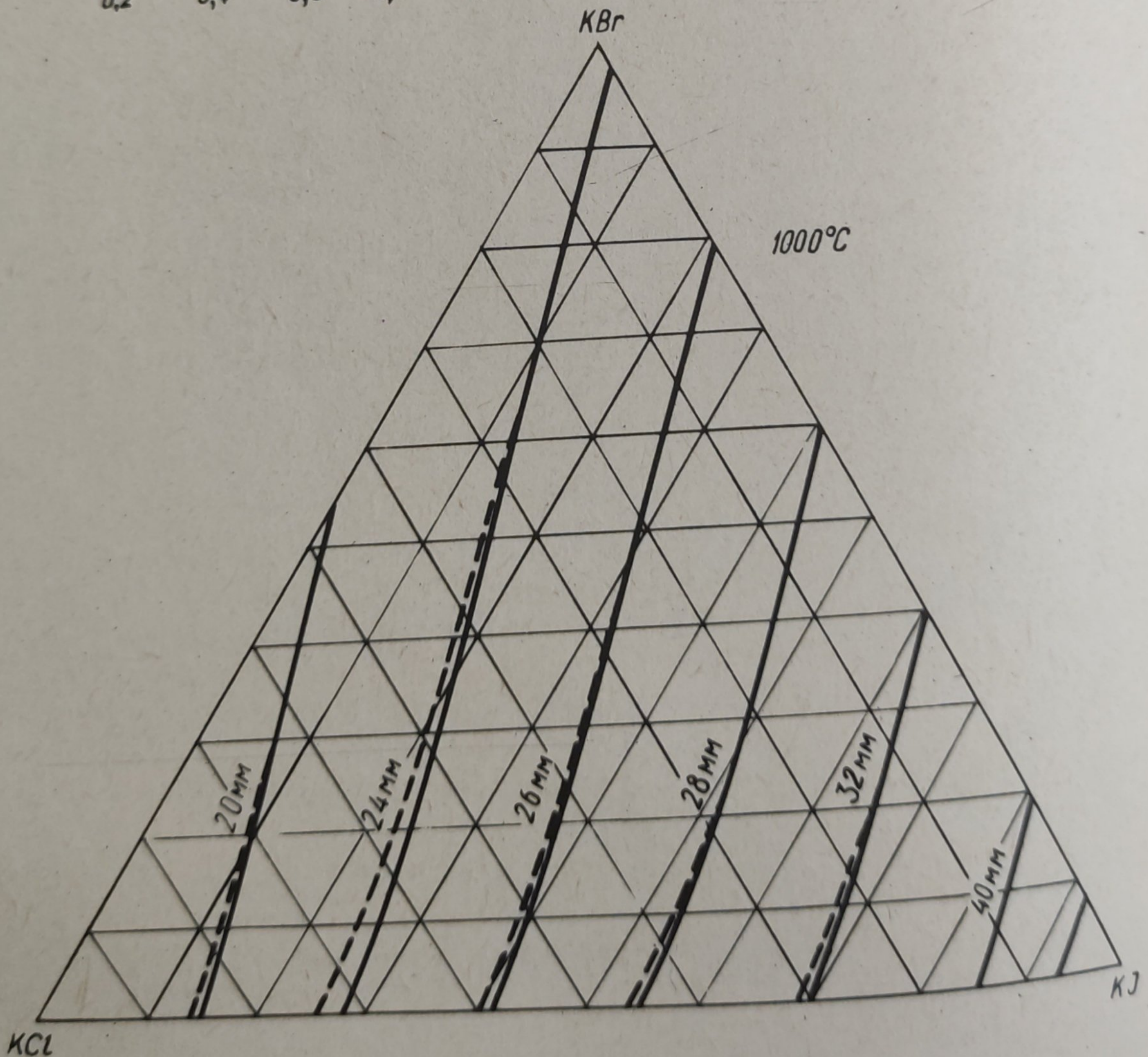


Рис. 2. Изотермы давления насыщенного пара системы K(Cl-J).

Рис. 3. Изотермы—изобары давления насыщенного пара системы K(Cl - Br - I) при 1000°C экспериментальные, вычисленные.



$$P = \sum_{i=1}^k P_i^0 a_i + \sum_{i=1}^k K_{ii} (P_i^0 a_i)^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k K_{ij} P_i^0 P_j^0 a_i a_j. \quad (3)$$

Уравнение (3) использовано для расчета давления насыщенного пара систем, образованных галогенидами щелочных металлов, поскольку константы димеризации, по которым могут быть вычислены парциальные давления мономерных молекул компонентов, имеются в литературе [1, 2].

Константы комплексообразования в паре и активности компонентов в жидкой фазе можно оценить, приняв определенные представления о строении паровой и жидкой фаз.

В работе [3] показано, что прямолинейный ход изотерм давления двухкомпонентных систем с химически взаимодействующими в паре компонентами может наблюдаться в двух случаях: а) жидкая фаза является совершенным ионным раствором [4]; б) в паре константы димеризации  $K_{11}$  и  $K_{22}$  связаны с константой комплексообразования  $K_{12}$  соотношением

$$K_{12} = 2\sqrt{K_{11} K_{22}}. \quad (4)$$

Молекулярно-статистический расчет показывает, что уравнение (4) выполняется в случае ромбической конфигурации димерных и комплексных молекул в паре, если образующие их ионы мало различаются по своим размерам.

Если указанные условия "а" и "б" выполняются, то изотермы давления насыщенного пара двухкомпонентных систем должны описываться уравнением, полученным из (3):

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 + (\sqrt{K_{11}} P_1^0 x_1 + \sqrt{K_{22}} P_2^0 x_2)^2. \quad (5)$$

Вычисленные по уравнению (5) изотермы давлений систем  $K(Cl-Br)$ ,  $K(Br-I)$  и  $(Na-K)Br$  практически не отличаются от экспериментальных. Отсюда следует, что принятые при выводе уравнения (5) модели пара и жидкости реализуются в этих системах.

Отклонения вычисленных по уравнению (5) и экспериментально измеренных величин давлений системы  $K(Cl-I)$  могут быть вызваны либо несоблюдением соотношения (4), либо отклонением поведения жидкой фазы от законов совершенного ионного раствора.

Если предположить, что расплав системы  $K(Cl-I)$  является совершенным ионным раствором, а соотношение (4) переходит в

$$K_{12} = n \sqrt{K_{11} K_{22}}, \quad (6)$$

то уравнение (3) запишется в виде

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 + K_{11} (P_1^0 x_1)^2 + K_{22} (P_2^0 x_2)^2 + n \sqrt{K_{11} K_{22}} P_1^0 P_2^0 x_1 x_2, \quad (7)$$

из которого по измеренным величинам давления насыщенного пара в системе Р можно рассчитать величину  $n$  и, следовательно,  $K_{12}$ . Коэффициент  $n$  по своему смыслу определяется в основном строением димерных и комплексных молекул в паре, и его величина практически не должна зависеть от температуры. Однако расчет по (7) приводит к заметному изменению  $n$  с температурой, что не может быть объяснено на основании принятых модельных представлений о строении димеров и комплексов. Кроме того, теплота образования комплекса из димеров, рассчитанная из наклона прямой  $\lg K_{K_2C1J} = f(T^{-1})$ , оказалось равной  $-8$  ккал/моль, между тем эта теплота по данным статистического расчета едва ли может превышать  $1-2$  ккал/моль.

Если же принять, что отклонение изотерм вызваны неидеальностью расплава при соблюдении соотношения (4), то уравнение (3) для двухкомпонентной системы принимает вид

$$P = P_1^0 x_1 \gamma_1 + P_2^0 x_2 \gamma_2 + (\sqrt{K_{11}} P_1^0 x_1 \gamma_1 + \sqrt{K_{22}} P_2^0 x_2 \gamma_2)^2 \quad (8)$$

Симметричный характер отклонения изотерм давления системы  $K(C1-I)$  относительно прямолинейной зависимости дает основание предположить, что свойства расплава можно описать моделью такого регулярного раствора, для которого зависимость теплоты смешения от состава выражается уравнением

$$Q_{см} = \alpha x_1 x_2, \quad (9)$$

где  $\alpha$  — постоянная;  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли компонентов в жидкой фазе.

Коэффициент активности компонента такого расплава определяется по уравнению, полученному В.А. Кожеуровым для ионного  $K$ -компонентного раствора [5]:

$$RT \ln \gamma_e = \sum_{i=1}^{l-1} \alpha_{il} x_i + \sum_{i=l+1}^k \alpha_{li} x_i - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \alpha_{ij} x_i x_j \quad (10)$$

Коэффициенты активности могут быть вычислены при наличии данных по теплотам смешения. Однако отсутствие таких данных для системы  $K(Cl-I)$  потребовало поиска путей косвенного определения коэффициента  $\alpha$ . Одним из таких путей является определение  $\alpha$  из теории регулярных растворов Гильдебранда [6], согласно которой

$$\alpha = (\sqrt{\Delta E_1} - \sqrt{\Delta E_2})^2, \quad (11)$$

где  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  - энергии фазовых переходов чистых компонентов из расплава в пар.

Расчет  $\alpha$  по (11) приводит к величине 384 кал при температуре  $980^\circ C$ , которая хорошо согласуется с величиной, рассчитанной по измеренному давлению насыщенного пара по (8) и (10) и равной 358 кал при той же температуре.

Расчеты давления насыщенного пара по (8) с учетом (10) и (11) показали хорошее согласие вычисленных и экспериментальных данных, расхождение между которыми не превышает 2,2%.

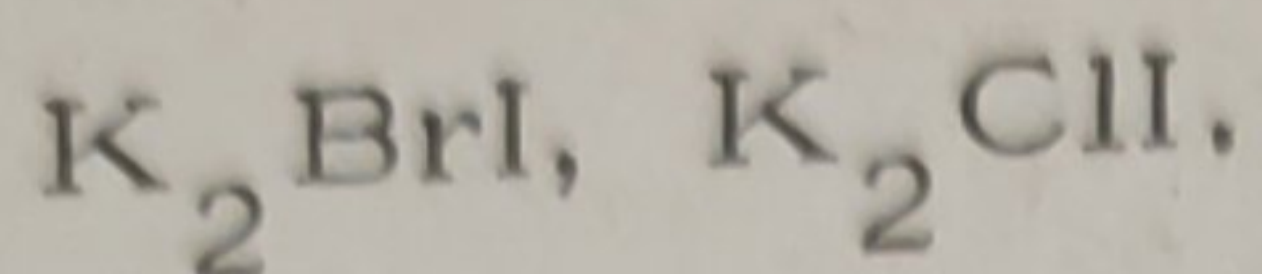
Возможность расчета давления насыщенного пара бинарных систем по уравнению (8) с использованием (10) и (11) рассмотрена применительно к системам  $K(Cl-Br)$ ,  $K(Br-I)$  и  $(Na-K)Br$ . Расчет показывает, что для этих систем различие в энергиях перехода жидкость-пар так мало, что коэффициенты активностей в уравнении (8) близки к единице и изотермы давлений насыщенного пара практически не дают отклонений от прямолинейного хода.

Следует подчеркнуть, что (11) получено для молекулярных растворов с близкими величинами мольных объемов компонентов. Использование соотношений, учитывающих влияние различия мольных объемов, для расчета коэффициентов активностей компонентов изучаемых расплавов приводит к большому расхождению опытных и рассчитанных величин давления (до 50%).

Отсюда следует, что, по-видимому, границы применимости уравнения (11) для молекулярных и ионных растворов различны, и что поведение изученных систем определяется прежде всего энергиями фазовых переходов жидкость-пар компонентов.

Для трехкомпонентной системы  $K(Cl-Br-I)$  следует ожидать преимущественное содержание девяти молекулярных образований в паре - мономеров  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$ , димеров  $K_2Cl_2$ ,  $K_2Br_2$ ,  $K_2I_2$  и комплексов  $K_2ClBr$ .





Если принять, что и для этой системы выполняется соотношение (4), а жидкая фаза является регулярным раствором (поскольку экспериментальные изотермические поверхности давления не являются плоскостями), то зависимость давления насыщенного пара от состава расплава должна описываться уравнением (12):

$$P = (P^0 \times \gamma)_{KCl} + (P^0 \times \gamma)_{KBr} + (P^0 \times \gamma)_{KI} + \left[ \sqrt{K_{K_2Cl_2}} \times \right. \\ \left. \times (P^0 \times \gamma)_{KCl} + \sqrt{K_{K_2Br_2}} (P^0 \times \gamma)_{KBr} + \sqrt{K_{K_2I_2}} (P^0 \times \gamma)_{KI} \right]^2 \quad (12)$$

коэффициенты активностей компонентов в котором рассчитываются по уравнению (10) с использованием (11).

Сравнение вычисленных по (12) и опытных величин давления насыщенного пара приводит к хорошему согласию между ними. Расхождение между расчетом и опытом не превышает ошибку эксперимента, что свидетельствует о правомерности использования модели регулярного раствора для описания зависимости давления насыщенного пара от состава расплава изученной системы  $K(Cl-Br-I)$  при условии учета химического взаимодействия компонентов в паре с образованием димеров и комплексов.

Расчет аналитического состава пара и сравнение результатов с опытными данными является одним из путей проверки полученных выводов о строении жидкой и парообразной фаз изученных систем.

В этом отношении наиболее демонстративной является система  $K(Cl-I)$ , для которой наблюдается отклонение свойств жидкой фазы от идеального поведения.

Экспериментальная зависимость аналитического состава пара от состава расплава этой системы была получена ранее для температуры  $850^\circ C$  [7]. Поэтому расчет проведен для этой температуры в предположении, что величина  $\alpha$  уравнения (11) мало зависит от температуры.

Аналитический состав пара с учетом взаимодействия компонентов в паре может быть вычислен по уравнению

$$\bar{Y}_{KI} = \frac{P_{KI} + 2P_{K_2I_2} + P_{K_2ClI}}{P_{KCl} + P_{KI} + 2(P_{K_2Cl_2} + P_{K_2I_2} + P_{K_2ClI})}, \quad (13)$$

Табл. 3. Опытные и вычисленные по (13) значения состава пара системы  $K(CI - I)$  при  $850^{\circ}C$

Состав пара, $x_{KI}$	Состав пара, $\bar{Y}_{кэ}$			$\Delta \bar{Y}_{уд} = \bar{Y}_{оп} - \bar{Y}_{уд}$	Среднее квадратичное отклонение, $S_{уд}$	$\Delta \bar{Y}_{рег} = \bar{Y}_{оп} - \bar{Y}_{рег}$	Среднее квадратичное отклонение $S_{рег}$
	$\bar{Y}_{оп}$	$\bar{Y}_{уд}$	$\bar{Y}_{рег}$				
0,1	0,260	0,232	0,257	+0,028		+0,003	
0,2	0,436	0,401	0,423	+0,035		+0,013	
0,3	0,561	0,535	0,540	+0,026		+0,021	
0,4	0,653	0,629	0,632	+0,024		+0,021	
0,5	0,724	0,715	0,715	+0,009	0,023	+0,009	0,013
0,6	0,783	0,789	0,778	-0,006		+0,005	
0,7	0,831	0,852	0,839	-0,021		-0,008	
0,8	0,879	0,900	0,892	-0,021		-0,013	
0,9	0,933	0,952	0,945	-0,019		-0,012	

где  $P$  - равновесные парциальные давления соответствующих молекулярных образований в паре, которые рассчитываются при использовании моделей совершенного ионного или регулярного растворов и соотношения (4).

В табл. 3 приведены результаты расчетов и их сравнение с опытом.

В табл. 3  $\bar{Y}_{уд}$  и  $\bar{Y}_{рег}$  - результаты расчета состава пара по (13) при использовании моделей совершенного ионного и регулярного растворов,  $\bar{Y}_{оп}$  - опытные значения состава пара. Сравнение результатов расчета с опытом свидетельствует о том, что наибольшее приближение наблюдается при использовании модели регулярного раствора, а точность расчета не уступает точности экспериментального определения состава пара.

Таким образом, при описании зависимости давления насыщенного пара от состава расплава изученных систем необходимо учитывать факт образования димерных и комплексных молекул в паре. Учет взаимодействия компонентов в паре позволяет получить соотношения, с помощью которых удастся рассчитать значения давления насыщенного пара двух- и трехкомпонентных систем, не уступающие по точности экспериментальным значениям.

Не меньший интерес представляет вычисление парциальных давлений молекулярных форм в паре на основании принятых представлений о строении жидкой и парообразной фаз.

#### Л и т е р а т у р а

1. Sh. Datz, W.T. Smith, E.H. Taylor. J. Chem. Phys., 34, 558 (1961).
2. K. Hagemark, M. Blander, E.V. Luchsinger. J. Phys. Chem., 70, 276 (1966).
3. Н.Л. Ярым-Агаев. ЖФХ, 40, 513 (1966).
4. М.И. Темкин. ЖФХ, 20, 105 (1946).
5. В.А. Кожеуров. Термодинамика металлургических шлаков. М., 1955.
6. Д. Гильдебранд. Растворимость неэлектролитов. М., 1938.
7. Н.Л. Ярым-Агаев. ЖФХ, 43, 2016 (1969).