003489938

На правах рукописи

ФЕДОТОВА НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ГАЗОВ, ПАРОВ ВОДЫ И АММИАКА В РАСПЛАВЛЕННЫХ НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

14 ЯНВ 2010

НАЛЬЧИК – 2009

Работа выполнена на кафедре «Химии» факультета электроники, нанотехнологии и химической технологии Северо-Кавказского государственного технического университета, г. Ставрополь.

Научный руководитель: член-корреспондент РАЕН, доктор химических наук, профессор **Новожилов Анатолий Леонидович**

Официальные оппоненты: лауреат государственной премии СССР по науке (химия), доктор химических наук, старший научный сотрудник **Некрасов Валентин Николаевич**

доктор химических наук, профессор **Шурдумов Газали Касботович**

Ведущая организация: Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

Защита состоится 28 декабря 2009 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.02 при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Кабардино – Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г.Нальчик, ул. Чернышевского 173, физический факультет КБГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Автореферат разослан «27» ноября 2009 г.

Отзывы направлять по адресу: 360004, КБР, г.Нальчик, ул. Чернышевского 173, физический факультет КБГУ.

Ученый секретарь
диссертационного совета **А.А. Ахкубеков**

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Разработке и совершенствованию высокотемпературных технологических процессов и производств, связанных с широким использованием расплавленных солей, в том числе и расплавленных нитратов, в нашей стране уделяется приоритетное внимание. Сотни публикаций, десятки диссертаций по вопросам структуры, свойствам и применению нитратов в промышленности – яркое свидетельство большой практической значимости этих объектов.

Важным аспектом указанных проблем является исследование равновесий газ – расплавленная соль, поскольку газовая фаза или непосредственно участвует в процессе, или является продуктом его протекания. В связи с этим следует упомянуть высокотемпературные топливные элементы и хемотронные преобразователи, где газы применяются или как топливо, или как окислители, направление по синтезу и регенерации катализаторов, где со всей полнотой выступают преимущества реакций селективного восстановления и окисления, термического разложения веществ и др., перспективные разработки по созданию жидкосолевых атомных реакторов и утилизации радиоактивных отходов. Особого внимания заслуживают исследования по каталитическим процессам в расплавах с целью разработки высокоэффективных технологий для крупнотоннажного синтеза различных органических соединений. Широко применяются расплавленные нитраты в традиционных технологиях термообработки сталей и сплавов , теплоаккумулирующих материалов и др. Однако совокупность имеющихся в литературе сведений показывает, что информация по растворимости и термодинамическим характеристикам образования растворов газов в расплавленных нитратах весьма разрознена и во многом противоречива. По справедливому замечанию многих исследователей она в большинстве случаев носит предварительный, оценочный характер.

Таким образом, актуальность и перспективность научных исследований в области физической химии растворов газов и паров различных веществ в расплавленных нитратах не вызывают сомнений.

Цель работы состояла в получении новых систематических данных по растворимости трех различных по своей электронной структуре газов: благородных (He, Ar), неполярных (N_2, CO_2) и полярных (H_2O, NH_3) во всем ряду расплавленных нитратов щелочных металлов и выявлении взаимосвязей установленных закономерностей с особенностями структурной организации растворов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Для повышения точности и надежности получаемых результатов провести коренную модернизацию установок для определения растворимости газов объемнометрическим методом и методом вытеснения (экстракции) инертным газом и усовершенствовать методику проведения экспериментов.
2. Выполнить систематические исследования растворимости и термодинамики образования растворов газов, паров воды и аммиака в

индивидуальных расплавах нитратов щелочных металлов в широкой области температур, используя однотипную аппаратуру, одинаковые методы подготовки солей и газов и единство методических приемов проведения опытов.

3. Выявить общие тенденции изменения величин растворимости и термодинамических характеристик процессов растворения в зависимости от природы расплава, газа и температуры.
4. На основе полученных экспериментальных данных оценить коэффициенты активности паров воды и аммиака в расплавленных нитратах щелочных металлов.
5. Применить теорию масштабной частицы (ТМЧ) для расчета термодинамических характеристик образования полости в объеме жидкой фазы и количественно оценить энергию взаимодействия растворенных молекул с ионами расплава.
6. Найти корреляционные соотношения между физико-химическими свойствами расплавов и газов и использовать их для прогнозирования еще неизученных объектов.

Научная новизна.

- Проведена коренная модернизация аппаратуры для изучения растворимости газов объемнометрическим методом и методом вытеснения (экстракции) инертным газом и усовершенствована методика проведения измерений, что позволило повысить точность получаемых результатов до 3 – 6%.

- Выполнены обширные систематические исследования растворимости и термодинамики образования растворов различных по своей электронной структуре газов, паров воды и аммиака в расплавленных нитратах щелочных металлов; при этом многие системы газ – расплавленная соль были изучены впервые.

- Впервые установлены общие тенденции изменения величины растворимости и стандартных термодинамических характеристик процесса растворения в зависимости от природы расплава, газа и температуры.

- Впервые на строго научной основе проведен расчет коэффициентов активности паров воды и аммиака в расплавленных нитратах щелочных металлов и выявлены глубокие аналогии проявления взаимодействий ион – вода в концентрированных растворах электролитов при высоких параметрах состояния и растворами воды в расплавах нитратов.

- На основе ТМЧ впервые дана количественная оценка энергетических вкладов образования полости в объеме жидкой фазы для размещения растворяемых молекул газов и с учетом экспериментальных результатов оценен вклад сольватации (гидратации) ионов.

- Исходя из плотности расплавленных нитратов рассчитаны их критические температуры и установлена корреляция сходимости в критической точке зависимостей растворимости от температуры для всех изученных газов и всех расплавов.

Практическая значимость.

Представлены новые экспериментальные данные по растворимости газов, паров воды и аммиака в ряду расплавленных нитратов щелочных металлов в широком диапазоне температур на 80 – 130° превышающих их точки плавления, что позволило с большей точностью рассчитать стандартные термодинамические функции образования растворов.

Количественная информация по активности молекул H_2O и NH_3 в расплавленных нитратах, термодинамическим функциям смешения соли и воды, сольватации (гидратации) ионов вносит существенный вклад в развитие высокотемпературной физической химии ионных расплавов.

Установлено влияние природы расплава, газа и температуры на величину растворимости и термодинамические характеристики процесса растворения.

Предложена методика оценки достоверности экспериментальных данных по сходимости кривых растворимости для всех газов и всех изученных расплавов в критической точке.

Совокупность полученных в диссертации результатов может быть использована в качестве справочных материалов при разработке новых и совершенствовании существующих химических и электрохимических производств.

Основные положения, выносимые на защиту.

Экспериментальные результаты исследования растворимости и термодинамики образования растворов трех различных по своей электронной структуре семейств газов: благородных (He, Ar), неполярных (N_2,CO_2) и полярных (H_2O, NH_3) во всем ряду расплавленных нитратов щелочных металлов.

Общие тенденции изменения величины растворимости и термодинамических характеристик процесса растворения, включая их энтальпийные и энтропийные составляющие образования полости в объеме жидкой фазы для размещения молекул растворяемого газа и сольватации (гидратации) ионов, в зависимости от природы расплава, газа и температуры.

Количественная оценка активности и ее температурной зависимости для растворов паров воды и аммиака в расплавах нитратов щелочных металлов.

Применение теории масштабной частицы возможно только к расчетам энергии образования полости на основе экспериментальных температурнозависимых диаметров ионов, но теоретические значения энтальпий ($\Delta H_п$) и энтропий ($\Delta S_п$) образования полости с ее помощью рассчитать не удается, т.к. $\Delta S_п < 0$, что приводит к большой положительной величине энтропий сольватации. Это обстоятельство противоречит логике процесса растворения.

Расчет критических температур расплавленных нитратов и установление корреляции сходимости в критической точке зависимостей кривых растворимости от температуры для всех изученных газов и всех расплавленных солей.

Личный вклад автора.

Постановка цели и задач исследования осуществлялись научным руководителем чл.-корреспондентом РАЕН, д.х.н., профессором Новожиловым А.Л. Разработка аппаратуры, методики проведения измерений, получение экспериментальных данных и расчеты термодинамических характеристик образования растворов и их обсуждение проведены лично автором.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: научно – технической конференции по результатам работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов Северо – Кавказского государственного технического университета, (Ставрополь, 1997г., 2000г., 2002г.); региональной научно – технической конференции «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону» (Ставрополь, 1998г., 2001г., 2003г., 2007г., 2008 г.); Всероссийской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавов и твердых электролитов» (Екатеринбург, 1998г., 2004г.; Нальчик, 2001г.); межрегиональной научной конференции «Студенческая наука – экономике России» (Ставрополь, 2002г.); международной конференции молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2003г., 2004г.); международном форуме «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2005г.).

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано 22 печатные работы, в том числе 9 статей, из которых 5 в рекомендованных изданиях ВАК РФ и 13 тезисов докладов на международных, российских и региональных научно – технических конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов, изложенных на 184 страницах машинописного текста, который содержит 33 рисунка и 31 таблицу. Список цитируемой литературы включает 215 названий.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературных данных по тематике работы и описанию термодинамики процесса растворения газов в расплавленных солях.

В результате было выявлено, что точность большинства выполненных экспериментальных работ по изучению растворимости газов и паров различных веществ на уровне ± 10 – 25% (по оценкам авторов публикаций) не может обеспечить получение достоверных данных по термодинамическим

характеристикам растворения. К тому же, как следует из обзора, такая погрешность является слишком оптимистичной.

Далее, если по расплавленным нитратам лития, натрия и калия имеются практически единичные работы по растворимости представленных в диссертации газов и паров, то в отношении $RbNO_3$ и $CsNO_3$ информация полностью отсутствует. Это обстоятельство затрудняет провести систематизацию результатов процессов растворения в зависимости от природы расплава, газа и температуры.

Показано, что для интерпретации экспериментальных данных в большинстве работ используют гипотетический двухстадийный подход, суть которого заключается в образовании полости для размещения растворяемой молекулы в объеме жидкой фазы ($\Delta G_п$) и последующим ее взаимодействии с окружением (ΔG_c).

По результатам анализа литературных источников были сформулированы цели и задачи настоящего исследования.

Вторая глава содержит описание усовершенствованной аппаратуры и методики измерений растворимости газов, паров воды и аммиака объемнометрическим методом и методом экстракции растворенного газа инертным.

Выбор методов измерения растворимости основывался, прежде всего, на анализе возможностей получения надежных значений величин растворимости в сочетании с относительной простотой аппаратурного оформления и технического обслуживания. В этом плане как статический объемнометрический метод, так и динамический метод вытеснения (экстракции) растворенного газа инертным вполне отвечают поставленным условиям. К тому же оба указанных метода позволяют путем несложных соотношений между давлением, объемом и температурой непосредственно определять величину растворимости.

Особенности разработанной аппаратуры для объемнометрического метода заключались в следующем. Абсорбционная ячейка состояла из кварцевого сосуда, внутри которого находился контейнер для соли – тигель из плавленого Al_2O_3. Верх тигля был закрыт плотно подогнанной пустотелой кварцевой крышкой толщиной 3см, в которую была вварена трубка для загрузки соли. В ней размещалось перемешивающее устройство. К измерительной части ячейка присоединялась посредством вакуумплотного перехода из фторопласта. Загрузка соли выбиралась такой, чтобы при исследуемых температурах уровень расплава находился в пределах крышки. Измерительная система состояла из нуль – индикатора и ртутного дифференциального манометра, находящегося в изотермической водяной рубашке. Одно из колен манометра выполняло роль газовой бюретки.

Большое внимание в работе уделялось тонкой очистке газов от различных примесей. В основу был положен адсорбционный принцип, широко применяемый для концентрирования примесей в хроматографическом и масс – спектроскопическом анализе особо чистых веществ.

Поскольку в наших опытах вода применялась для перекристаллизации солей, а ее пары растворялись в расплавах, то для ее очистки использовали ионообменный метод. Соли после их предварительной перекристаллизации подвергали многократной очистке зонной плавкой со скоростью 0,1 м/ч.

Так как нитраты щелочных металлов, хотя и в малой степени, подвержены термическому разложению, а многие газы (H_2, CO_2, H_2O, NH_3 и др.) вступают с этими расплавами в химическое взаимодействие, выделяя в обоих случаях газообразные продукты, то с целью исключить или максимально уменьшить влияние указанных негативных факторов была создана принципиально иная установка, в основе которой лежит метод вытеснения растворенного газа инертным.

Погрешность измерений экспериментальных результатов оценивалась как доверительная граница суммарной неисключенной систематической и случайной погрешностей и составляла от 3 до 5%.

В третьей главе излагаются экспериментальные результаты по растворимости и термодинамике образования растворов благородных и неполярных газов в ряду расплавленных нитратов щелочных металлов, обосновывается выбор диаметров растворяемых молекул и система температурнозависимых радиусов ионов, а также, используя теорию масштабной частицы (ТМЧ) оценили вклады работы образования полости и сольватации.

Измерения растворимости He, Ar, N_2 и CO_2 осуществляли объемнометрическим методом при атмосферном давлении. Растворы этих газов впервые исследованы во всем ряду индивидуальных нитратов щелочных металлов в области температур на 80 – 130°С превышающих их точки плавления. Полученные величины растворимости представлены в виде коэффициентов Оствальда ($k_o \cdot 10^{-3}$), приведенных к парциальному давлению газа равному 101,325 кПа. Оказалось, что во всех случаях зависимости логарифмов коэффициентов Оствальда от обратной температуры носят линейный характер, поэтому расчет стандартных значений термодинамических функций процесса растворения производился в соответствии со следующей схемой:

$$k_o = \frac{\Delta V_{газа}}{V_{расплава}} - коэффициент\ Оствальда \qquad (1)$$

$$\ell nk_o = A + \frac{B}{T},\ A = \Delta\overline{S}^o_{рс} / R,\ B = -\Delta\overline{H}^o_{рс} / R \qquad (2)$$

$$\Delta G_{рс} = -RT\ell nk_o \qquad (3)$$

$$\Delta H^o_{рс} = RT^2\left(\frac{\partial \ell nk_O}{\partial T}\right) - \alpha RT^2 \qquad (4)$$

$$\Delta S^o_{рс} = \frac{\Delta H^o_{рс} - \Delta G^o_{рс}}{T} \qquad (5)$$

Здесь $\Delta V_{газа}$ и $V_{расплава}$ – объемы поглощенного газа и расплава при одной и той же температуре измерений, $\Delta G^0_{рс}$, $\Delta H^0_{рс}$ и $\Delta S^0_{рс}$ - экспериментальные значения стандартных термодинамических функций процесса растворения газа, α - термический коэффициент расширения расплава.

Экспериментальные результаты приведены только для растворов Ar и CO_2 в $NaNO_3$ (табл.1) и обобщены в виде уравнений (табл.2). Низкая растворимость благородных и неполярных газов в расплавленных солях, очевидно, является следствием весьма существенного (по сравнению с другими растворителями) сопротивления структуры расплава внедрению молекул химически инертных газов, т.е. в этом случае определяющую роль должна играть работа образования полости ΔG_n. Необходимо отметить, что полученные значения растворимости и термодинамические характеристики удовлетворительно согласуются с литературными для следующих газов: He, N_2, Ar в $NaNO_3$, CO_2 в $LiNO_3$, данные для прочих солей и газов находятся в явном противоречии с опубликованными другими авторами. Причем результаты для $RbNO_3$ и $CsNO_3$ представлены нами впервые.

Растворы N_2 и особенно CO_2 проявляют себя иначе, чем растворы Ar. Хотя диаметры их молекул существенно больше, они растворяются лучше, чем аргон, что, по – видимому, обусловлено наличием у этих молекул довольно значительных квадрупольных моментов.

Анализ табл.1 и 2 показывает, что в каждой соли значения изобарно – изотермического потенциала $\Delta G^o_{рс}$ и его энтальпийная составляющая $\Delta H^o_{рс}$ положительны и возрастают с повышением температуры и диаметром молекул от He к Ar, но при переходе к неполярным газам N_2 – CO_2 обе характеристики уменьшаются, особенно сильно для CO_2 (рис.1).

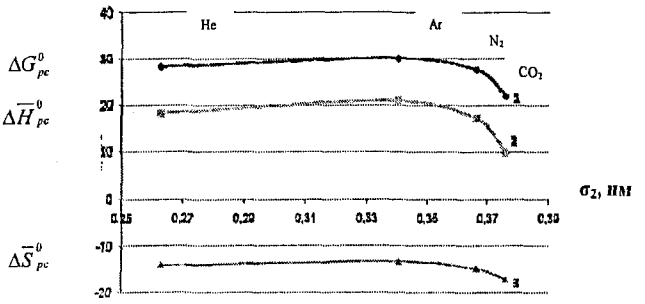

Рис. 1 - Изменение термодинамических функций растворения газов в $NaNO_3$ в зависимости от диаметра растворяемой молекулы: 1 - $\Delta G^0_{рс}$(700K), 2 - $\Delta \overline{H}^0_{рс}$, 3 - $\Delta \overline{S}^0_{рс}$ ($\Delta G^0_{рс}$, $\Delta H^0_{рс}$, кДж/моль; $\Delta S^0_{рс}$, Дж/(моль· К)).

Энтропийная составляющая ΔS^o_{pc} отрицательна и также увеличивается с ростом температуры, свидетельствуя об увеличении подвижности растворяемых молекул и ионов NO_3^- в растворе.

Таким образом, если с повышением температуры эндотермичность процесса растворения ($\Delta \bar{H}^o_{pc}$ > 0) возрастает, что создает менее благоприятные условия для растворения, то рост ΔS^o_{pc} способствует процессу, несмотря на слабое увеличение ΔG^o_{pc} в том же направлении.

Таблица 1 – Растворимость ($k_a \cdot 10^3$) и значения стандартных термодинамических функций растворения газов в расплавленных нитратах при различных температурах

T,K	$k_a \cdot 10^3$	ΔG^o_{pc}, кДж / моль	ΔH^o_{pc}, кДж / моль	$-\Delta S^o_{pc}$, Дж /(моль · K)
		Ar – $NaNO_3$		
598	3,00	28,88	17,0	19,8
625	3,62	29,20	18,6	17,0
651	4,30	29,50	20,1	14,4
678	4,94	29,93	21,8	12,0
703	5,57	30,33	23,5	9,8
721	6,22	30,45	24,6	8,0
		CO_2 – $NaNO_3$		
599	17,6	20,12	6,9	22,0
621	19,3	20,39	7,4	20,9
639	20,7	20,61	7,9	19,9
658	21,5	21,01	8,3	19,3
694	23,3	21,69	9,2	17,9
715	24,5	22,05	9,8	17,1

Таблица 2 – Уравнения ($\ell n k_a от 1/T$) для описания экспериментальных данных и термодинамические характеристики* образования растворов благородных и неполярных газов в расплавах нитратов

		Ar		
		ΔH	-ΔS	T
$LiNO_3$	$\ell n k_a = -1{,}924 - \frac{2189{,}08}{T}$	18,2 ± 0,5	16,0 ± 0,8	548 - 674
$NaNO_3$	$\ell n k_a = -1{,}600 - \frac{2513{,}83}{T}$	20,9 ± 0,4	13,3 ± 0,5	598 - 721
KNO_3	$\ell n k_a = -1{,}094 - \frac{2730{,}33}{T}$	22,7 ± 0,5	9,1 ± 0,7	619 - 718
$RbNO_3$	$\ell n k_a = -0{,}854 - \frac{2826{,}56}{T}$	23,5 ± 0,5	7,1 ± 0,8	609 - 715
$CsNO_3$	$\ell n k_a = -0{,}577 - \frac{2898{,}72}{T}$	24,1 ± 1,2	4,8 ± 1,7	699 - 766

Продолжение таблицы 2

CO_2				
$LiNO_3$	$\ell nk_o = -2{,}338 - \frac{642{,}90}{T}$	5,3 ± 0,4	19,4 ± 0,7	533 - 673
$NaNO_3$	$\ell nk_o = -2{,}065 - \frac{1173{,}36}{T}$	9,8 ± 0,5	17,2 ± 0,7	599 - 715
KNO_3	$\ell nk_o = -1{,}605 - \frac{1554{,}53}{T}$	13,1 ± 0,4	13,0 ± 0,6	621 - 722
$RbNO_3$	$\ell nk_o = -1{,}325 - \frac{1708{,}71}{T}$	14,2 ± 0,5	11,0 ± 0,7	595 - 717
$CsNO_3$	$\ell nk_o = -1{,}005 - \frac{1828{,}26}{T}$	15,2 ± 0,8	8,4 ± 1,1	698 - 766

* В тексте автореферата значения термодинамических функций имеют размерность: ΔG, ΔH – кДж/моль, ΔS – Дж/(моль·К).

Кроме структуры растворителя (вклад $\Delta G_п$) на процесс растворения газов большое влияние могут оказывать эффекты сольватации (вклад ΔG_c), связанные, с одной стороны, с изменением состояния растворенных молекул газов, а с другой - с изменением состояния растворителя [1]. В связи с этим обсуждение результатов провели на основе общепринятой модели растворения газа, согласно которой процесс растворения можно подразделить на два гипотетических этапа [2]:

1. создание в расплаве флуктуирующей полости соответствующего размера для размещения растворяемой молекулы ($\Delta G_п$);
2. внесение внутрь образованной полости молекулы газа, вступающей во взаимодействие с компонентами расплава в соответствии с каким-либо потенциальным законом (ΔG_c).

Тогда термодинамическую модель процесса растворения газа можно представить в виде следующей системы уравнений

$$\Delta G_{рс} = \Delta G_п + \Delta G_c \quad (6)$$

$$\Delta H^0_{рс} = \Delta H_п + \Delta H_c = \Delta H_п + \Delta H_{лив} + \Delta H_в \quad (7)$$

$$\Delta S^0_{рс} = \Delta S_п + \Delta S_c = \Delta S_п + \Delta S_{лив} + \Delta S_в \quad (8)$$

$$\Delta H_{лив} = T \cdot \Delta S_{лив} \quad (9)$$

$$\Delta G_c = \Delta \overline{H}_c - T \cdot \Delta \overline{S} = (\Delta H_{лив} + \Delta H_в) - T(\Delta S_{лив} + \Delta S_п) = \Delta H_в - T \cdot \Delta S_в \quad (10)$$

Именно с этих позиций мы и рассматриваем термодинамику растворов газов в расплавленных нитратах. Главной их особенностью является наличие несферического иона NO_3^-, способного совершать заторможенное вращательное движение. Наблюдаемые отрицательные значения $\Delta S^0_{рс}$, особенно для одноатомных молекул благородных газов слабо взаимодействующих с ионами расплава, свидетельствуют о том, что введение даже нейтральной молекулы нарушает симметрию электростатического локального поля вблизи иона NO_3^- и приводит к дальнейшему возрастанию потенциального барьера. Тем не менее

энтропийный вклад, связанный с ограничением вращательного движения аниона в растворе по сравнению с чистой расплавленной солью, за счет усиления межионных взаимодействий ($\Delta S_{мив}$), не является единственной составляющей, формирующей экспериментальную величину энтропии растворения. При достаточно сильных взаимодействиях между растворенной молекулой и окружающими ионами должен обязательно появляться дополнительный вклад, отражающий изменение энергетического состояния растворенной молекулы относительно газовой фазы и дальнейшие изменения энергетического и структурного состояния раствора ($\Delta S_в$). Таким образом появляется уравнение (8). Аналогичный структурный подход был предложен в работах Г.А. Крестова [1]. Указанным энтропийным вкладам соответствуют энтальпийные составляющие $\Delta H_п$, $\Delta H_{мив}$ и $\Delta H_в$. При этом следует заметить, что релаксационный член (уравнение 9) не вносит вклада в энергетику процесса в целом. Иначе говоря, реализуется ситуация, когда усиление межионных взаимодействий в растворе вызывает тождественный по величине стабилизирующий эффект.

Высказанные качественные соображения о роли работы образования полости и явлений сольватации в процессах образования растворов мы попытались количественно оценить на основе широко применяемой для этих целей теории масштабной частицы (ТМЧ) [2]. Однако из ранее выполненных работ по растворимости газов в ионных расплавах хорошо известно насколько чувствительны расчетные значения величин растворимости и термодинамических свойств таких растворов к выбору используемых параметров ионов и растворяемых молекул. Кроме того, дополнительные затруднения возникают из-за того, что рассматриваемые расплавы состоят из ионов разных размеров. В связи с этим есть два пути, которые чаще всего используются. Проще всего различия в диаметрах ионов расплава учесть в рамках среднесферического приближения, сводя проблему смеси к однофлюидной жидкости с диаметром частиц, равным расстоянию σ_l наибольшего сближения катиона и аниона. Определяя σ_l на основе экспериментальных данных, тем самым автоматически учитывают роль кулоновских взаимодействий.

Другой путь – это непосредственное использование температурно-зависимых диаметров ионов. Поскольку σ_l, $\sigma_к$ и $\sigma_а$ определяются разными способами [2], результаты которых сильно различаются, то мы провели большую расчетную работу с целью оптимизации этих параметров.

Проведенные расчеты (табл. 3) показали, что наиболее приемлемый вариант представляют диаметры катионов и анионов, получаемые из радиальных функций распределения и сжимаемости расплавов [3]. При этом значения энергии образования полости $\Delta G_п$, дают достоверную величину энергии сольватации ΔG_c, совпадающую с оценкой других авторов [2], однако энтальпийные и особенно энтропийные вклады образования полости не согласуются с экспериментальными данными. Это, главным образом, обусловлено тем, что в теоретических соотношениях для $\Delta H_п$ используются

экспериментальные данные по коэффициентам термического расширения расплавов, а они значительно меньше тех, которые присущи твердосферным частицам. Поэтому, чтобы избежать неопределенности, связанной с этим обстоятельством, расчеты $\Delta H_п$, $\Delta S_п$, а также их сольватационные аналоги вычисляли из значений $\Delta G_п$ и ΔG_c при двух температурах.

Результаты выполненных расчетов в приближении смеси ионов разных диаметров приведены в табл. 3 для растворов Ar, N_2 и CO_2 в $NaNO_3$ и $CsNO_3$. Здесь же помещены данные теоретических вычислений термодинамических характеристик образования полости $\Delta G_п$, $\Delta H_п$, $\Delta S_п$, а также рассчитанные значения $\Delta H_п$ и $\Delta S_п$ из данных по $\Delta G_п$ при двух температурах. Таким образом оценили вклады ΔG_c, характеризующие энергию взаимодействия молекул с расплавленными нитратами.

Таблица 3 – Результат расчетов энергии образования полости ($\Delta G_п$) и энергии сольватации (ΔG_c), включая их энтальпийные и энтропийные составляющие, для растворов благородных и неполярных газов в приближении смеси ионов разных диаметров

T,K	$\Delta G_п$	$\Delta H_п$	$-\Delta S_п$	$-\Delta G_c$	$-\Delta H_c$	$-\Delta S_c$
$NaNO_3$						
$\sigma(Ar) = 0{,}3405$ нм						
583	37,91	15,96	37,64	9,26	20,97	20,08
700	37,10	20,67	23,47	6,91		
Из значений $\Delta G_п$:		41,94	+ 6,92			
$\sigma(N_2) = 0{,}3662$ нм						
583	42,54	21,04	36,88	16,65	31,95	26,24
700	41,21	23,03	25,97	13,58		
Из значений $\Delta G_п$:		49,17	+ 11,37			
$\sigma(CO_2) = 0{,}3758$ нм						
583	44,34	22,00	38,32	24,51	41,55	29,23
700	42,93	24,07	26,94	21,09		
Из значений $\Delta G_п$:		51,36	+ 12,05			
$CsNO_3$						
$\sigma(Ar) = 0{,}3405$ нм						
687	31,80	18,29	19,66	4,40	17,27	18,73
700	31,56	18,36	18,86	4,10		
750	30,92	18,86	16,08	3,22		
Из двух значений $\Delta G_п$:		41,40	+ 13,97			

Продолжение таблицы 3

$\sigma(N_2) = 0,3662$ нм						
687	35,54	20,63	21,70	10,68		
700	35,26	20,70	20,80	10,31	26,16	22,54
750	34,53	21,26	17,69	9,26		
Из двух значений ΔG_n :		46,55	+ 16,03			
$\sigma(CO_2) = 0,3758$ нм						
687	36,99	21,54	22,49	16,02		
700	36,70	21,61	21,56	15,62	33,36	25,24
750	35,93	22,19	18,32	14,43		
Из двух значений ΔG_n :		48,54	+ 16,82			

Полученные экспериментальные и расчетные результаты позволили реализовать несколько иной подход в интерпретации термодинамических свойств исследованных растворов. Если раньше обязательным условием считали довольно слабое допущение о том, что изменение энтропии, обусловленной взаимодействием растворенной молекулы с ионами расплава, равно нулю (ΔS_c=0), то мы предположили, что вклад ΔS_c состоит минимум из двух слагаемых $\Delta S_{мив}$ и $\Delta S_в$. Причем вклад $\Delta S_{мив}$ целиком определяется заторможенным вращением иона NO_3^-, вследствие растворения молекул газов, а вклад $\Delta S_в$ появляется только при растворении многоатомных молекул, когда сольватация осложняется процессами ориентационной упорядоченности за счет изменения вращательных степеней свободы молекул в растворе относительно газовой фазы и дополнительных энергетических и структурных изменений растворителя. Приведенные в диссертации примеры вычислений этих составляющих полностью подтвердили выдвинутые предположения.

Четвертая глава содержит экспериментальные результаты по растворимости и термодинамике образования растворов полярных газов (H_2O и NH_3) в расплавленных нитратах щелочных металлов, оценку энергетических вкладов образования полости и сольватации, а также значения коэффициентов активности этих молекул в изученных расплавах.

Весьма интересный объект для исследователей представляют растворы полярных газов (в частности, паров воды и аммиака) в расплавах нитратов, т.к. они находят широкое применение в науке и практике. Особую ценность имеют исследования, связанные с явлениями гидратации и сольватации ионов в столь специфичных растворах.

Опыты в обоих случаях преимущественно проводили методом вытеснения инертным газом в области выполнения закона Генри при двух парциальных давлениях $(6,67 и 13,33)\cdot 10^2$ Па. Полученные экспериментальные данные для растворов паров воды и аммиака приведены в табл. 4 и 5 соответственно. Анализ изменений растворимости от природы соли и температуры позволяет отметить коренные различия от аналогичных величин для неполярных газов (табл. 1 и 2).

Если у изученных ранее газов растворимость с повышением температуры возрастала, то в случае паров H_2O она существенно уменьшается, имея при этом на 2-3 порядка большую величину. Можно констатировать, что для расплавленных нитратов щелочных металлов в широкой области температур сольватационные эффекты значительно превышают энергетические затраты на образование полости ($\Delta G_{pc}^0 < 0$). Кроме того, в ряду газов He – Ar – N_2 – CO_2 растворимость увеличивалась при переходе от $NaNO_3$ к $CsNO_3$, следуя уменьшению поверхностного натяжения, а для растворов H_2O и NH_3 наблюдается противоположная тенденция: $NaNO_3$ > $CsNO_3$. Такой характер зависимости отражает преобладающую роль ион-дипольных взаимодействий.

В табл. 6 и 7 представлены результаты теоретических расчетов термодинамических характеристик образования полости при внедрении молекул H_2O и NH_3 в расплавленную соль и с учетом экспериментальных данных произведена оценка энергии их взаимодействия с расплавами. Поскольку для воды и аммиака критические температуры являются достаточно высокими 647,3 К и 405,6 К соответственно, то для расплавленных нитратов становится возможным вычисление некоторых важных термодинамических функций, например, активности или коэффициентов активности. Эти сведения несут ценную информацию о процессах сольватации в расплавленных солях, но в литературе они полностью отсутствуют. Поэтому в настоящей работе мы попытались восполнить этот пробел, рассчитать термодинамические функции смешения паров с расплавленной солью [2] и провести анализ наблюдаемых закономерностей.

Таблица 4 – Уравнения ($\ell nk_o om1/T$) для описания экспериментальных данных и термодинамических характеристик образования растворов паров воды в расплавленных нитратах щелочных металлов

Соль	Уравнение	$\Delta\overline{H}^o_{pc}$, кДж / моль	$-\Delta\overline{S}^o_{pc}$, Дж /(моль · К)	Интервал тем-р, ΔT
$LiNO_3$	$\ell nk_o = -4{,}3438 + \frac{5302{,}7}{T}$	44,1 ± 1,20	36,1 ± 2,05	539 - 673
$NaNO_3$	$\ell nk_o = -4{,}2441 + \frac{4437{,}5}{T}$	36,9 ± 0,90	35,3 ± 1,36	599 - 728
KNO_3	$\ell nk_o = -3{,}4631 + \frac{3403{,}7}{T}$	28,3 ± 0,96	28,8 ± 1,43	627 - 722
$RbNO_3$	$\ell nk_o = -3{,}1054 + \frac{3008{,}2}{T}$	25,0 ± 0,70	25,8 ± 1,07	602 - 719
$CsNO_3$	$\ell nk_0 = -2{,}7313 + \frac{2600{,}7}{T}$	21,6 ± 1,12	22,7 ± 1,53	701 - 777

Таблица 5 – Уравнения ($\ell nk_o om1/T$) для описания экспериментальных данных и термодинамических характеристик образования растворов аммиака в расплавленных нитратах щелочных металлов

Соль	Уравнение	$-\Delta\overline{H}_{рс}$, кДж / моль	$-\Delta\overline{S}_{рс}$, Дж /(моль · к)	Интервал тем-р, ΔT
$LiNO_3$	$\ell nk_0 = -3{,}9912 + \frac{4316{,}23}{T}$	35,9 ± 0,77	33,2 ± 1,29	543 - 674
$NaNO_3$	$\ell nk_o = -3{,}5995 + \frac{2805{,}43}{T}$	23,3 ± 0,71	29,9 ± 1,07	604 - 723
KNO_3	$\ell nk_o = -2{,}6930 + \frac{2805{,}43}{T}$	11,8 ± 0,95	22,4 ± 1,42	627 - 717
$RbNO_3$	$\ell nk_o = -2{,}2973 + \frac{938{,}18}{T}$	7,8 ± 0,43	19,1 ± 0,81	609 - 718
$CsNO_3$	$\ell nk_o = -1{,}9605 + \frac{553{,}28}{T}$	4,6 ± 0,61	16,3 ± 1,12	705 - 784

Таблица 6 - Результат расчета энергии образования полости (ΔG_n, кДж/моль) и энергии сольватации (ΔG_c, кДж/моль), включая их энтальпийные и энтропийные составляющие для растворов паров воды в расплавленных нитратах щелочных металлов

T,K	ΔG_n	ΔH_n	$-\Delta S_n$	$-\Delta G_c$	$-\Delta\overline{H}_c$	$-\Delta\overline{S}_c$
$\sigma(H_2O)$ = 0,275 нм						
$NaNO_3$						
583	27,32	13,02	24,53	43,64	67,66	41,20
700	26,63	14,37	17,51	38,82		
Из значений ΔG_n:		30,76	+5,90			
$CsNO_3$						
687	23,25	12,98	14,95	29,25	51,16	31,9
700	23,08	13,04	14,34	28,79		
750	22,67	13,44	12,31	27,24		
Из значений ΔG_n:		29,58	+9,21			

Таблица 7 - Результат расчета энергии образования полости ($\Delta G_п$, кДж/моль) и энергии сольватации (ΔG_c, кДж/моль), включая их энтальпийные и энтропийные составляющие для растворов NH_3 в расплавленных нитратах щелочных металлов в приближении смеси ионов разных размеров

T,K	$\Delta G_п$	$\Delta H_п$	$-\Delta S_п$	$-\Delta G_c$	$-\Delta\bar{H}_c$	$-\Delta\bar{S}_c$
			$NaNO_3$			
	$\sigma(NH_3) = 0{,}290$ нм					
583	29,58	14,20	26,38	35,5		
700	28,80	15,65	18,78	31,3	57,3	37,1
Из значений $\Delta G_п$:		33,47	+6,67			
			$CsNO_3$			
	$\sigma(NH_3) = 0{,}290$ нм					
687	25,08	14,11	15,97	17,9		
700	24,90	14,18	15,31	17,4	38,6	30,1
750	24,44	14,60	13,12	16,0		
Из значений $\Delta G_п$:		32,06	+10,11			

Расчетная схема и необходимые данные для проведения вычислений представлены ниже :

коэффициент активности $\gamma_2 = \dfrac{P_2}{f_2^o \cdot x_2}$, *где* $P_2 = 0{,}1 МПа$

мольная доля растворенного вещества $x_2 = \dfrac{k_o \cdot V_p}{R' \cdot T}$

давление пара над жидкой водой

$$\ell g P^o_{H_2O}(МПа) = -\frac{2020{,}08 \pm 2{,}067}{T} + 4{,}4616 \pm 0{,}0038$$

фугитивность водяного пара над жидкой водой

$$f^o_{2H_2O}(МПа) = 0{,}1(0{,}00289 \cdot T^2 - 2{,}4958 \cdot T + 548{,}1287)$$

давление пара над жидким аммиаком

$$\ell g P^o_{2NH_3}(МПа) = -\frac{1191{,}8}{T} + 3{,}9936$$

коэффициент фугитивности газообразного NH_3 над жидким аммиаком

$$\gamma^o_{2NH_3} = 0{,}0000126 \cdot T^2 - 0{,}01265 \cdot T + 3{,}7503$$

фугитивность газообразного аммиака над жидким NH_3

$$f^o_{2NH_3}(МПа) = \gamma^o_{2NH_3} \cdot P^o_{2NH_3}$$

термодинамические функции смешения сжиженного газа с расплавленной солью [2]

$$\Delta G_{см} = RT\ell n\gamma_2 \; ; \qquad \Delta H_{см} = -RT^2\left(\frac{\partial \ell n\gamma_2}{\partial T}\right)$$

$$\Delta S_{см} = \frac{\Delta H_{см} - \Delta G_{см}}{T} = \frac{\Delta H_{см} - RT\ell n\gamma_2}{T}.$$

Полученные результаты сведены в табл. 8 и 9 и показаны на рис. 2 и 3. Как видно из табл.8 и рис.2, коэффициенты активности воды в расплавленных нитратах лития, натрия и калия растут с увеличением температуры, а в $RbNO_3$ и $CsNO_3$ – уменьшаются. Низкие значения коэффициентов активности ($\gamma < 1$) свидетельствуют об интенсивном взаимодействии расплавленной соли с молекулами воды в случае $LiNO_3$ и $NaNO_3$. Рост активности воды в этих расплавах с повышением температуры

Таблица 8 – Растворимость(сглаженные значения k_o и мольная доля $x_2 \cdot 10^{-3}$), коэффициенты фугитивности(f^o_2) и активности(γ) воды в растворах и термодинамические характеристики процесса смешения воды с расплавленными нитратами щелочных металлов

T, K	k_o	$x_2 \cdot 10^3$	$f^o_2, МПа$	γ	$\Delta G_{см}$	$\Delta H_{см}$	$\Delta S_{см}$
			$NaNO_3$				
599	23,66	21,63	9,0074	0,5133	- 3,38	- 8,95	- 9,30
621	18,20	16,18	11,274	0,5482	- 3,17	- 9,62	- 10,39
639	14,88	12,95	13,336	0,5790	- 2,97	- 10,18	- 11,28
675	10,27	8,58	18,022	0,6467	- 2,53	- 11,36	- 13,08
694	8,58	7,02	20,797	0,6849	- 2,27	- 12,01	- 14,03
715	7,11	5,69	24,107	0,7290	- 1,97	- 12,75	- 15,08
728	6,36	5,03	26,284	0,7564	- 1,77	- 13,22	- 16,16
			$CsNO_3$				
701	2,65	3,20	21,872	1,4218	2,048	2,676	0,896
718	2,43	2,89	24,600	1,4066	2,031	2,807	1,081
729	2,30	2,71	26,455	1,3948	2,019	2,894	1,200
745	2,13	2,47	29,278	1,3828	1,998	3,022	1,374
756	2,03	2,33	31,304	1,3710	1,982	3,112	1,494
777	1,85	2,08	35,367	1,3594	1,949	3,288	1,723

Таблица 9 – Растворимость(сглаженные значения k_o и мольная доля $x_2 \cdot 10^3$), коэффициенты фугитивности(f_2^o), активности γ и термодинамические характеристики процесса смешения аммиака с расплавленными нитратами щелочных металлов

T, K	k_o	$x_2 \cdot 10^3$	$f_2, МПа$	γ	$-\Delta G^o_{см}$	$\Delta H^o_{см}$	$\Delta S^o_{см}$
			$NaNO_3$				
604	2,84	2,58	73,999	0,523	3,25	9,61	21,29
627	2,40	2,11	95,591	0,496	3,65	10,36	22,35
648	2,07	1,78	120,433	0,466	4,11	11,07	23,42
677	1,72	1,43	164,403	0,425	4,82	12,08	24,65
695	1,55	1,27	198,561	0,396	5,35	12,73	26,03
709	1,43	1,15	229,042	0,380	5,70	13,25	26,73
723	1,32	1,05	263,696	0,361	6,12	13,78	27,52
			$CsNO_3$				
705	0,313	0,377	220,048	1,205	+ 1,09	+ 29,92	+ 40,88
721	0,306	0,363	258,420	1,066	0,38	+ 31,29	+ 42,87
737	0,299	0,349	302,447	0,947	- 0,33	+ 32,69	+ 44,81
751	0,294	0,338	346,122	0,855	- 0,98	+ 33,95	+ 46,51
763	0,289	0,329	387,398	0,784	- 1,54	+ 35,04	+ 47,94
784	0,280	0,313	469,113	0,681	- 2,50	+ 37,00	+ 50,38

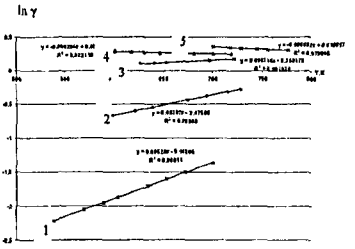

Рис. 2 - Изменение коэффициентов активности паров воды в растворах расплавленных нитратов в зависимости от температуры: 1 – LiNO3, 2 – NaNO3, 3 – KNO3, 4 – RbNO3, 5 – CsNO3.

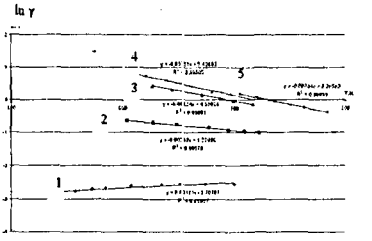

Рис. 3 - Изменение коэффициентов активности аммиака в растворах расплавленных нитратов в зависимости от температуры: 1 – LiNO3, 2 – NaNO3, 3 – KNO3, 4 – RbNO3, 5 – CsNO3.

объясняется усилением межионных взаимодействий из-за уменьшения концентрации воды в растворе. Причем увеличение γ проявляется тем сильнее, чем больше радиус катиона. При этом энергия сольватации уменьшается от $LiNO_3$ к $CsNO_3$ как в газовой фазе, так и в расплавленной соли. Однако в расплавах $RbNO_3$ и $CsNO_3$ проявляется противоположная тенденция – коэффициенты активности уменьшаются при повышении температуры, что связано с меньшей ассоциацией ионов, следствием чего является усиление ион – дипольных взаимодействий.

Вычисленные нами термодинамических функций смешения $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ также получают объяснение на основе изложенного выше подхода. Действительно, в растворах $LiNO_3$ и $NaNO_3$ они представляют собой довольно большие отрицательные величины, свидетельствуя о том, что энтальпия и энтропия чистой воды существенно превышает их парциальные величины в растворе. С повышением температуры энтальпия и энтропия чистой воды растут сильнее, чем соответствующие величины для молекул воды в расплавах, т.е. происходит ослабление связей между молекулами в чистой воде и она становится все более разупорядоченной жидкостью, поэтому смешение с расплавленной солью приводит к увеличению порядка. Кроме того, $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ уменьшаются по абсолютной величине в ряду $LiNO_3$ – KNO_3 и возрастают в $RbNO_3$ и $CsNO_3$ как с ростом радиуса катиона, так и температурой. Смена знака $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ на положительный также подтверждает предположение об уменьшении степени ассоциации ионов в этом ряду.

Поведение растворов аммиака во многом подобно поведению растворов паров воды, но в отличие от последних коэффициенты активности слегка возрастают с температурой только в $LiNO_3$,, во всех других солях они уменьшаются (табл. 9 и рис. 3). Это объясняется тем, что с ростом температуры взаимодействие молекул NH_3 с ионами в этих растворах увеличивается так же, как в растворах паров H_2O в $RbNO_3$ и $CsNO_3$. Из анализа термодинамических функций смешения видно, что $\Delta G_{см}$ уменьшаются по абсолютной величине в нитратах KNO_3 – $RbNO_3$-$CsNO_3$ и возрастают в $LiNO_3$ и $NaNO_3$ при повышении температуры, что является следствием увеличения энергии взаимодействия растворения аммиак – расплав. Положительные значения $\Delta S_{см}$ указывают на большую подвижность молекул NH_3 в растворе по сравнению с чистым жидким аммиаком, находящимся при столь высоких давлениях 70 – 470 МПа. Об этом же говорят и положительные значения $\Delta H_{см} > 0$, т.е. в этом случае энтальпия взаимодействия молекул аммиака в жидком NH_3 выше, чем в растворе.

В пятой главе дан анализ некоторых известных корреляционных соотношений и рассмотрено их применение для описания и предсказания экспериментальных результатов по растворимости газов в расплавленных нитратах щелочных металлов. Такая систематизация опытного материала в частных закономерностях важна как с теоретической, так и практической точек зрения, поскольку позволяет уточнить малонадежные или предсказать отсутствующие данные.

На основании анализа термодинамики перехода вещества из газовой фазы в растворитель было показано, что для многих растворителей существует характеристическая точка на графиках $\ln k_o = f(1/T)$ или $\ln k_o = f(\ln T)$, в которой пересекаются все прямые, принадлежащие различным растворенным веществам. Авторы [4] связывают эту точку с критической температурой растворителя. Для расплавленных солей такой закономерности установлено не было по причине отсутствия измеренных или

расчетных значений критических температур. Мы решили восполнить этот пробел. Однако ситуация с расплавленными нитратами усугубляется тем, что они относятся к термически распадающимся солям, для которых критические параметры являются чисто гипотетическими. К тому же большинство известных корреляций для расчета T_c связаны с температурой кипения ($T_к$), которая для нитратов также не установлена.

Для расчета критических температур наибольший интерес представляют методы, использующие минимальное число легкодоступных исходных данных. К ним можно отнести плотность расплавленных нитратов, измеренную, как правило, с высокой точностью. На этой основе, применяя уравнение Филиппова, которое было модифицировано в работе Новожилова и Поволоцкого [5] для расплавленных галогенидов щелочных металлов, мы рассчитали значения T_c для нитратов, т.е. имея уравнение для плотности : $\rho/\rho_c = 11 - 9\cdot T/T_c$ можно легко найти критическую температуру (T_c) по двум значениям плотности или по температуре Бойля ($T_Б$)

$$T_c = 0{,}8182\left[T - \frac{T_1 - T_2}{\rho_1 - \rho_2}\rho\right] = 0{,}8182T_Б.$$

Затем строго доказали, что обе группы солей являются термодинамически подобными, а следовательно, полученные значения критических температур вполне корректны.

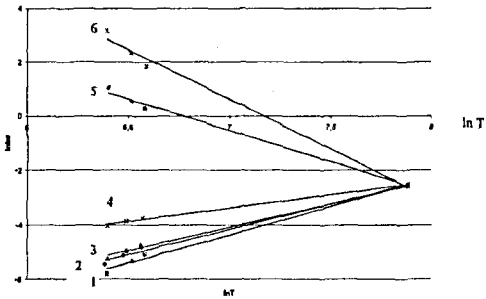

Рис. 4 - Взаимосвязь растворимости газов с критической температурой расплавленного нитрата натрия : 1 – He, 2 – Ar, 3 – N_2, 4 – CO_2, 5 – NH_3, 6 – H_2O.

На рис. 4 показаны зависимости $\ln k_0$ от $\ln T$, для всех изученных газов, паров H_2O и NH_3, демонстрирующие наличие характеристической точки равной T_c для $NaNO_3$. Для других солей графики подобны. В табл. 10 представлены результаты сравнения вычисленных нами величин растворимости k_0 газов в критической точке с известными литературными данными. Как видим, наблюдается довольно хорошее совпадение. Следовательно, знание координат этой точки и значения k_0 при одной какой-либо температуре позволяет получить всю температурную зависимость растворимости любого газа.

Таблица 10 - Сравнение наших значений растворимости газов в критической точке ($k_c \cdot 10^3$) с литературными данными

Соль	T, K	Газ	Наши данные	Данные других авторов
$LiNO_3$	3099	N_2	71,1	71,1
		CO_2	78,9	69,0
$NaNO_3$	2655	He	79,7	80,5
		Ar	78,3	84,3
		N_2	76,4	67,2
KNO_3	2598	NH_3	46,5	48,7

Кроме рассмотренной корреляции в работе подтверждены и другие известные соотношения:

- корреляция Улига – Бландера $\ln k_o = f(\gamma/T)$, где γ – поверхностное натяжение, для слабовзаимодействующих с расплавами газов, таких как He, Ar, N_2;
- энтальпийно-энтропийная корреляция Барклая – Батлера $\Delta H_{pc} = f(\Delta S_{pc})$;
- некоторые взаимосвязи, установленные методами сравнительного расчета.

Указанные корреляции, хотя и имеют ограниченное применение, также позволяют предсказать величину растворимости и проверить надежность экспериментальных данных.

Выводы

1. Проведена коренная модернизация аппаратуры для проведения исследований по растворимости газов, паров воды и аммиака объемнометрическим методом, усовершенствованы методы подготовки солей и газов.
2. Получена обширная количественная информация по растворимости и стандартным термодинамическим функциям растворения трех групп различных по своей электронной структуре газов: благородных (He, Ar), неполярных (N_2, CO_2) и полярных (H_2O и NH_3) в расплавленных нитратах щелочных металлов. При этом данные по всем указанным газам в $RbNO_3$ и $CsNO_3$ представлены впервые.
3. Установлена четкая градация коэффициентов Оствальда для ряда $Ar<N_2<CO_2<NH_3<H_2O$. Из температурной зависимости констант растворимости вычислены изменения свободной энергии Гиббса, энтальпий и энтропий при растворении этих газов и выявлены их изменения в зависимости от поверхностного натяжения расплавленных солей, природы расплава(обратного радиуса катиона), диаметра растворяемой молекулы и температуры. Показана важная роль не только ион-дипольных, но и ион-квадрупольных взаимодействий, реализуемых в изученных растворах.
4. Впервые на основе полученных экспериментальных результатов проведены расчеты коэффициентов активности воды и аммиака в растворах расплавленных нитратов щелочных металлов, а также энтальпий и энтропий смешения гипотетической жидкой воды и аммиака с расплавленной солью.
5. Предложена новая термодинамическая модель процесса растворения газов в расплавленных нитратах, суть которой заключается во введении так называемого «релаксационного члена» $\Delta H_{мив} = T \cdot \Delta S_{мив}$, характеризующего усиление межионных

связей вследствие введения в объем расплава растворяемых молекул даже таких как He и Ar. При растворении многоатомных молекул появляется дополнительный энтропийный вклад $\Delta S_в$, отражающий изменение энергетического состояния растворенной молекулы относительно газовой фазы и дальнейшие изменения энергетического и структурного состояния расплава, т.е.

$$\Delta S^0_{рс} = \Delta S_н + \Delta S_с = \Delta S_н + \Delta S_{мне} + \Delta S_в$$

$$\Delta H^0_{рс} = \Delta H_н + \Delta H_с = \Delta H_н + \Delta H_{мне} + \Delta H_в$$

6. Обнаружена ограниченность применения известной теории масштабной частицы (ТМЧ) при расчете энтальпий и энтропий образования полости из-за использования экспериментальных значений коэффициентов термического расширения расплавов, которые значительно меньше своих твердосферных аналогов, единственно пригодных в рамках этой теории. Однако расчет энергии образования полости, как показано многими исследователями, является вполне корректной процедурой, позволившей впервые количественно оценить термодинамические характеристики образования полости и сольватации, выявить их изменения в зависимости от природы расплава, газа и температуры.
7. Впервые рассчитаны критические температуры расплавленных нитратов и установлено термодинамическое подобие нитратов и галогенидов щелочных металлов. На этой основе предложена корреляция $\ln k_0$ от $\ln T$, где соответствующие прямые для всех изученных газов сходятся в одной точке, равной T_c. Эта корреляция позволяет описать температурную зависимость растворимости, зная единственное ее значение при какой-либо одной температуре и оценить надежность полученных экспериментальных данных других авторов. Подтверждена также справедливость применения некоторых других известных корреляций и методов сравнительного расчета к растворимости газов в расплавленных нитратах.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Новожилов А.Л. Расчет локальной упаковки ионов в расплавах на основе данных изменений объема при плавлении / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Материалы XXVII НТК по результатам НИР ППС, аспирантов и студентов СтГТУ. – Ставрополь,1997. – С. 40.
2. Новожилов А.Л. Замечания к термодинамике растворов газов в ионных расплавах / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Материалы II региональной НТК «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону». – Ставрополь, 1998. – С. 44-45.
3. Новожилов А.Л. Модификация уравнения состояния смеси твердых сфер теории Перкуса-Иевика для расчета растворимости газов в расплавах / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Тез. докладов XI Всероссийской конф. «Физическая химия и электрохимия расплавов и твердых электролитов». – Екатеринбург, 1998. – Т.1. – С. 112-114.
4. Новожилов А.Л. Усовершенствованная аппаратура и методика измерений растворимости газов в расплавленных солях объемнометрическим методом / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Сб. науч. трудов СтГТУ. Сер. Физико-химическая. – Ставрополь, 1998. – Вып.1. – С. 46-53.
5. Новожилов А.Л. Структурно-энергетический анализ термодинамических характеристик процесса растворения газов в расплавах / Новожилов А.Л. , Федотова Н.Н. // Сб. науч. трудов СевКавГТУ. Сер. «Физико-химическая». – Ставрополь, 2000. – Вып.4. – С. 23-29.
6. Новожилов А.Л. О механизме растворимости газов в ионных расплавах / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // V региональная НТК «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону»: тез. докл. – Ставрополь, 2001. - С. 27-28.

7. Новожилов А.Л. Расчет координационных чисел в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // XXXI НТК по результатам работы ППС, аспирантов и студентов СевКавГТУ за 2000 год. - Ставрополь, 2001.
8. Новожилов А.Л. Растворимость аргона в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Сб. научных трудов СевКавГТУ. Сер. Физико-химическая. – Ставрополь, 2001. - Вып.5. – С. 66-72.
9. Новожилов А.Л. Эффективные межионные расстояния в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Тезисы докл. XII Российской конф. по физической химии и электрохимии распл. и тв. электролитов. – Нальчик, 2001. – Т.1. – С. 44-46.
10. Новожилов А.Л. Температурная зависимость кратчайших расстояний катион-анион в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Тезисы докл. III Межрегиональной научной конференции «Студенческая наука – экономике России». – Ставрополь, 2002. – С. 18-19.
11. Новожилов А.Л. Компенсационный эффект в растворах паров воды в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Материалы VII региональной НТК «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону». – Ставрополь, 2003. – Т.1. – С. 15-16.
12. Новожилов А.Л. Инверсия растворяющей способности расплавленных нитратов и галогенидов щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Материалы XXXII НТК по результатам работы ППС, аспирантов и студентов СевКавГТУ за 2002 г. – Ставрополь, 2003. – Т.1. - С. 13.
13. Новожилов А.Л. Растворимость паров воды в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. Сер. Физико-химическая. – Ставрополь, 2003. – Вып.7. – С. 56-59.
14. Новожилов А.Л. Растворимость гелия в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. Сер. Физико-химическая. – Ставрополь, 2003. – Вып.7. – С. 59-64.
15. Новожилов А.Л. Растворимость неполярных газов в расплаве нитрата натрия / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Труды 4-й Международной конф. молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки». 10-12 сентября 2003 г. – Самара, 2003. – Ч.9. Естественные науки. – С. 100-102.
16. Новожилов А.Л. Растворимость азота в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. //Труды 5-й Международной конференции молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки». 7-9 сентября 2004 г. – Самара: СамГТУ. -- 2004. – Ч.8. Естественные науки. – С. 59-61.
17. Новожилов А.Л. Активность воды в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Вестник СевКавГТУ. Сер. «Физико-химическая». – 2004. – №1(8). С. 58-64.
18. Новожилов А.Л. Расчет критических параметров расплавленных нитратов щелочных металлов из экспериментальных данных по плотности / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н., Поволоцкий А.В. // Труды I-го Международного форума «Актуальные проблемы современной науки». – Самара, 2005. – Ч. 8. - Физическая химия. – С.108-110.
19. Новожилов А.Л. Критические параметры и расчет плотности расплавленных нитритов и нитратов одновалентных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Журнал «Фундаментальные исследования» М.: Академия естествознания. – 2006. - №9. – С. 18-20.
20. Новожилов А.Л. Некоторые корреляции в термодинамике растворов газов в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н. // Материалы XI региональной НТК «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону». – Ставрополь, 2007. – Т.1. – С. 24-26.

21. Новожилов А.Л. Оценка энергии взаимодействия молекул Ar в растворах расплавленных нитратов щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н., Гончарова С.Н. // Материалы XI региональной НТК «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону». – Ставрополь, 2007. – Т.1. – С. 260-261.

22. Новожилов А.Л. Растворимость диоксида углерода в расплавленных нитратах щелочных металлов / Новожилов А.Л., Федотова Н.Н., Бамбуров В.Г. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т.52. - №11. – С. 1787-1789.

Цитированная литература

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
2. Ивановский Л.Е., Некрасов В.Н. Газы и ионные расплавы. – М.: Наука, 1979. – 183 с.
3. Fukase S. Solubility of rare gases in molten salts // J. Phys. Chem. – 1983. - V. 87. - № 10. – P. 1768 – 1776.
4. Haiduk W., Bakley W.D. Temperature coefficient of gas solubility for regular solutions // Canad. J. Chem. Engng. – 1971. – V. 49. - № 10. – P. 667 – 671.
5. Новожилов А.Л. Оценка критических температур и плотности расплавленных галогенидов щелочных металлов / Новожилов А.Л., Поволоцкий А.В. // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78. - № 5. – С. 824 – 827.

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 26.11.2009
Формат 60x84 1/16 Усл. печ. л. – 1,5 Уч.- изд. л. – 1,0
Бумага офсетная. Печать офсетная. Заказ № 386 Тираж 100 экз.
ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет»
355028, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2

Издательство Северо-Кавказского государственного
технического университета
Отпечатано в типографии СевКавГТУ