

Сумський державний педагогічний університет
імені А.С. Макаренка

Кафедра хімії та методики навчання хімії

ХІМІЯ ЙОННИХ РОЗПЛАВІВ
лабораторні та практичні роботи
для студентів спеціальності 8.04010101 Хімія*

Суми
Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка
2013

Рекомендовано до друку рішенням редакційно-видавничої ради
Сумського державного педагогічного університету
імені А.С.Макаренка

Рецензенти – к.х.н., доцент **Проценко З.М.**

к.х.н., доцент **Касьяненко Г.Я.**

Бугаєнко В.В.

Хімія йонних розплавів, лабораторні та практичні роботи для студентів спеціальності 8.04010101 Хімія* / В.В. Бугаєнко. – Суми: Вид-во СумДПУ ім. А.С.Макаренка. – 2013. – 78 с.

Посібник включає рекомендації щодо виконання лабораторних і практичних робіт з хімії йонних розплавів та навчальний матеріал з відповідних тем програми курсу.

Курс хімії йонних розплавів та лабораторний практикум базується на знаннях студентів, яких вони набули при вивченні загальної, неорганічної, фізичної та колоїдної хімії, хімічної технології.

ЗМІСТ

1.	Лабораторна робота. Тема 1. Термографія. Визначення температури фазових перетворень.....	4
2.	Лабораторна робота. Тема 2. Термічний фазовий аналіз подвійної сольової системи.....	12
3.	Практична робота. Тема 3. Ідеальні йонні розчини – розплави. Визначення відхилення від ідеальності.....	19
4.	Лабораторна робота. Тема 4. Електроліз низькотемпературного сольового розплаву $KCl - ZnCl_2 - PbCl_2$	23
5.	Практична робота. Тема 5. Визначення евтектичного складу багатокомпонентних систем.....	30
6.	Додаток 1. Визначення термодинамічних властивостей розплавлених сольових сумішей з використанням фазових діаграм.....	40
7.	Додаток 2. Визначення вільної енергії і константи рівноваги реакцій в ізобарних умовах.....	42
8.	Додаток 3. Фазовий аналіз потрійних і четверних систем .	45
9.	Додаток 4. Деякі методи визначення евтектичного складу у потрійних і четверних системах.....	60
10.	Додаток 5. Програма курсу „Хімія йонних розплавів”.....	66
11.	Перелік питань для поточного і семестрового контролю.....	73

Лабораторна робота

Тема 1. ТЕРМОГРАФІЯ. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

1. Мета роботи:

- Ознайомитися з термографією та методами визначення температури фазових перетворень.
- Ознайомитися зі специфікою роботи з високотемпературними рідинами та технікою безпеки.

2. Обладнання та матеріали: електрична піч для термічного аналізу, електрична піч-термостат, лабораторний автотрансформатор (ЛАТР), лампа для освітлення розплаву, платина-платинородієва термопара, хромель-алюмелева термопара, оптичний пірометр, посудина Дьюара, цифровий мілівольтметр, стрілочний пірометр, самописець (КСП-4), самописець (ЛКД-4), терморегулятор термопарний, термостійкі тиглі (фарфор, корунд, скловуглець, платина, термостійке скло, кварц), реперні речовини (KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl кваліфікації х.ч.), лід. Інструкція з техніки безпеки при роботі з йонними розплавами в лабораторії.

3. Основні питання для самостійної підготовки:

- Визначення температури плавлення (кристалізації) речовини.
- Термографія.
- Лабораторне обладнання для термічного фазового аналізу.
- Електричні печі для термічного фазового аналізу.
- Термопари. Платина – платинородієва термопара.
- Реєструючі прилади. Мілівольтметри, самописці (потенціометри).
- Градування термопари. Реперні речовини.
- Підготовка речовин до експерименту.
- Техніка безпеки роботи з розплавами та з електричним обладнанням.
- Термостійкі матеріали.

– Фазові переходи першого роду.

4. Техніка безпеки під час роботи з йонними розплавами та високотемпературними установками.

4.1. Загальні положення.

При роботі на високотемпературних установках джерелами безпеки є:

- висока напруга (220 V);
- високі робочі температури (до 1000°C);
- високотемпературні розплавлені суміші.

До виконання роботи допускаються особи, які мають навички роботи з хімічними реактивами і пройшли інструктаж з охорони праці.

У хімічній лабораторії під час роботи необхідно бути обережним, дотримуватись порядку та чистоти на робочому місці, виконувати правила техніки безпеки.

Забороняється робота в лабораторіях з хімічними речовинами без спецодягу і засобів індивідуального захисту.

Працювати в лабораторії за відсутності викладача або лаборанта, а також у невстановлений час без дозволу наукового керівника забороняється.

До виконання кожної роботи студенти можуть приступати лише після отримання інструктажу з техніки безпеки та дозволу наукового керівника.

4.2. Вимоги безпеки перед початком роботи

– категорично забороняється працювати на високотемпературних установках без попереднього ознайомлення з дійсною інструкцією, інструктажу з техніки безпеки і засвоєння безпечних засобів та прийомів роботи;

– не дозволяється працювати на установках без спецодягу і засобів індивідуального захисту;

- забороняється працювати у приміщенні поодиноці;
- забороняється залишати без нагляду працююче обладнання;
- на робочому місці не повинно бути зайвих предметів, особливо пожежонебезпечних речовин;
- якщо конструкція печі передбачає заземлення, то перед роботою його необхідно перевірити;
- струмопровідні частини і контакти повинні бути надійно ізольовані і перевірені перед роботою;
- усі види робіт, що супроводжуються виділенням шкідливих парів та продуктів розкладу розплавів, проводити лише у витяжній шафі під тягою.

4.3. Вимоги безпеки під час роботи

- під час роботи потрібно бути особливо обережним, розуміючи, що неакуратність, неуважність, недостатнє знайомство з приладами й властивостями речовин, з якими ведеться робота, може привести до негативних наслідків;
- робоче місце потрібно тримати чистим і охайним;
- під час роботи при високих температурах у печі необхідно запобігати перегріву голови та обличчя. Обов'язково користуватися засобами індивідуального захисту;
- при роботі з леткими або термічно не стійкими речовинами слід застосовувати дзеркало для спостереження за розплавом;
- тигель з розплавом діставати з печі тигельними щипцями;
- для запобігання виливання розплаву у піч шахтного типу, при раптовому порушенні цілісності тигля, використовувати запобіжний стакан (фарфоровий чи корундовий), наповнений вогнетривкими порошками (Al_2O_3 , MgO);
- не вміщувати у піч та розплав вологих речовин та предметів;
- розплав солей можна виливати тільки у сухий металевий або скло вуглецевий посуд;

–при виявленні будь-яких пошкоджень при роботі приладів негайно доповісти старшому по роботі, відповідальному за техніку безпеку і пожежну безпеку, завідувачу лабораторією;

–забороняється працювати на пошкодженій установці. При виявленні будь-яких пошкоджень робота завершується, а сама установка відключається від джерела струму;

–забороняється ремонтувати неохолоджену піч.

4.4. Вимоги безпеки в аварійній ситуації

У випадку виникнення пожежі викликати протипожежну охорону і вжити заходів щодо ліквідації загорання, використовуючи протипожежні засоби: пісок, азбестове полотно, вогнегасник.

При гасінні електромоторів і електропроводки забороняється використовувати пінний вогнегасник. Слід використовувати карбонатно-кислотний вогнегасник. При нещасному випадку постраждалому надати першу медичну допомогу, при необхідності викликати лікаря.

5. Хід роботи

Робота виконується під витяжною шафою!

5.1. Завдання: Визначити температуру плавлення реперних солей (KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl) та побудувати калібрувальний графік.

5.2. Підготувати термопару до роботи. Помістити холодний спай термопари у посудину Дьюара з подрібненим льодом. Підключити термопару до реєструючого приладу (під керівництвом викладача).

5.3. Підготувати реперні речовини для дослідження, попередньо висушені та подрібнені. Помістити наважку KNO_3 (3-4г) у фарфоровий тигель та поставити його у електричну піч (шахтного типу) для термічного фазового аналізу (рис.1.1.)

5.4. Гарячий спай термопари без захисного чохла вставити у тигель із сіллю.

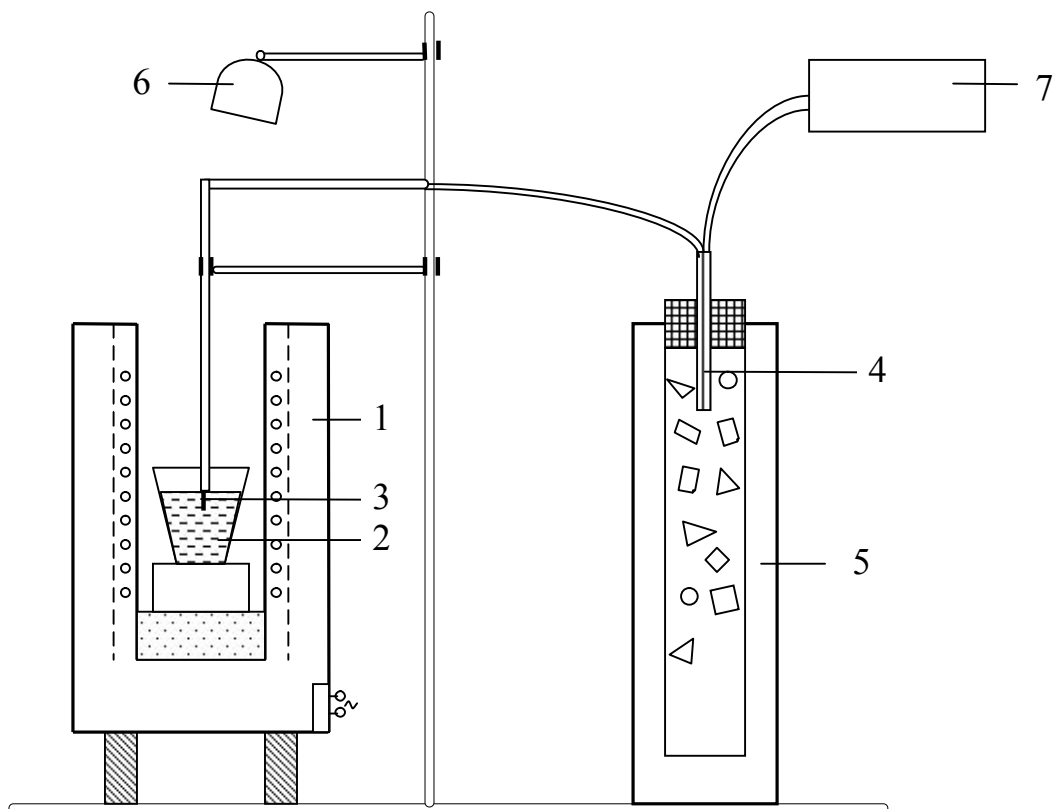


Рис. 1.1. Схема установки для термічного фазового аналізу: 1 – електрич; 2 – тигель з розплавом; 3 – гарячий спай термопар; 4 – холодний спай термопар; 5 – посудина Дьюара; 6 – освітлювач; 7 – прилад для реєстрації температури.

5.5. Включити нагрів печі та потенціометр (самописець) та записати зміну температури в часі (криву нагріву). Оптимальна швидкість нагріву 6-8 градусів на хвилину. (Нагрів печі слід відрегулювати під керівництвом викладача шляхом зміни напруги струму за допомогою лабораторного автотрансформатора – ЛАТРа). Нагрівати до повного розплавлення KNO_3 (350°C).

5.6. Відключити піч від джерела струму і записати криву охолодження. Співставити зупинки (площинки), що відповідають тепловим ефектам плавлення і кристалізації KNO_3 . (рис.1.2.)

5.7. Розплавити у фарфоровому тиглі (до 400°C) та записати криву нагріву та охолодження $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і визначити температуру на графіку.

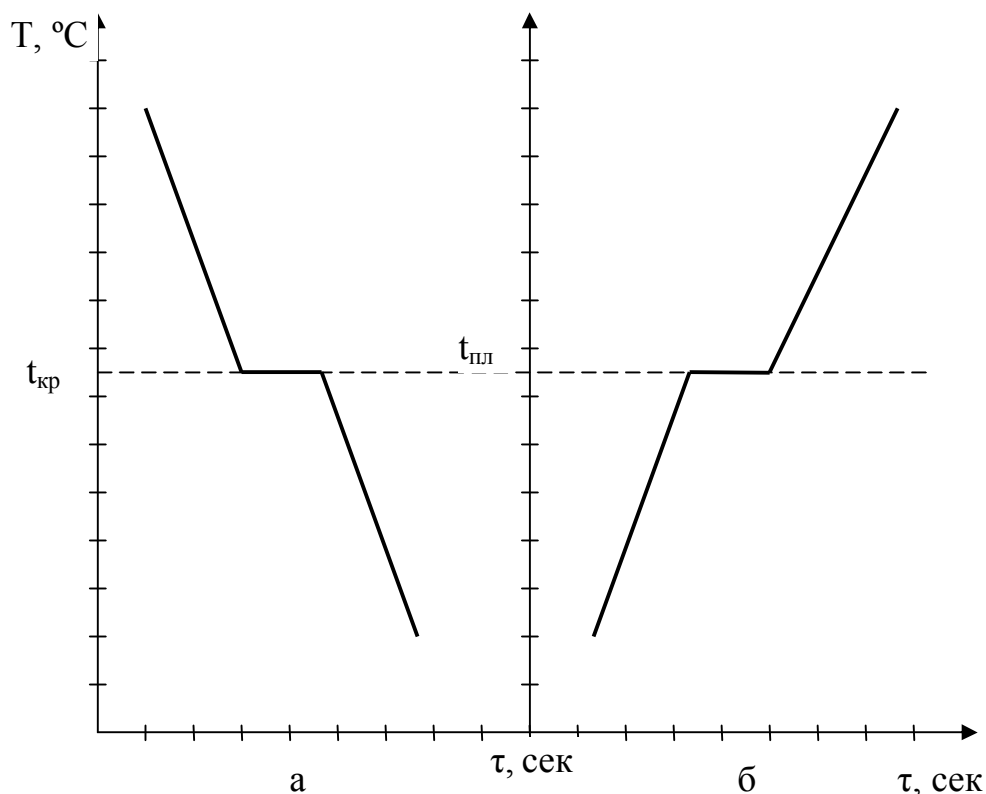


Рис. 1.2. а) Зміна температури зразка речовини в часі при охолодженні (крива охолодження); б) зміна температури зразка речовини в часі при нагріванні (крива нагріву); $t_{кр}$ – температура кристалізації; $t_{пл}$ – температура плавлення.

5.8. Розплавити у платиновому тиглі NaCl (нагріти до 800 °C) та записати криву нагріву та криву охолодження.

5.9. Співставити температури плавлення солей визначені експериментально з температурами плавлення їх за довідником і внести корективи до калібровочного графіку. Платино-платинородієва термопара має майже лінійну залежність термоЕРС від температури в інтервалі 100-1000 °C.

При необхідності отримання детальної інформації про фазові перетворення у твердому стані (поліморфні перетворення, розташування лінії солідус) застосовують обладнання для автоматичного запису зміни інтегральної температури досліджуваного зразка в часі та диференційну температуру (рис.1.3.).

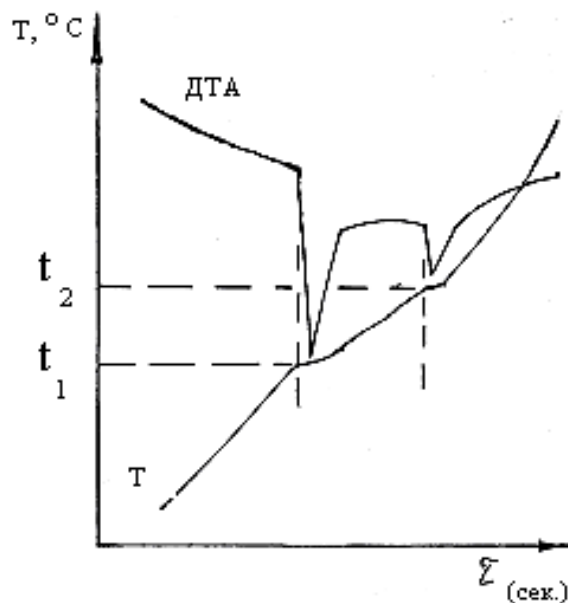


Рис. 1.3. Кінетика нагріву зразка речовини записана методом диференційно-термічного аналізу (ДТА):

T – інтегральна крива нагріву (зміна температури в часі);

ДТА – диференційна крива (зміни різниці температур між зразком і еталоном).

Тобто різницю температур між двома температурами гарячий спай однієї з термопар знаходиться безпосередньо всередині досліджуваного зразка, а друга термопара у еталонному зразку, який не має фазових переходів і теплових ефектів у досліджуваному інтервалі температур. Для забезпечення необхідної чутливості методу ДТА різниця термоЕРС двох термопар підсилена через підсилювач постійного струму. Детальну характеристику методів ДТА (диференційно-термічного аналізу) можна знайти у книзі Берга Л.Г.

Більш повну інформацію про фазові і хімічні перетворення в досліджуваних зразках надає метод дериватографії, який забезпечує автоматичний запис чотирьох показників (рис. 1.4). А саме, інтегральну зміну температури зразка в часі, диференційну зміну температури в часі, на якій відображаються підсилені теплові ефекти у вигляді піків, інтегральну зміну маси зразка, диференційну зміну маси зразка в часі, яка чутливо відображає процеси, що супроводжуються виділенням газів.

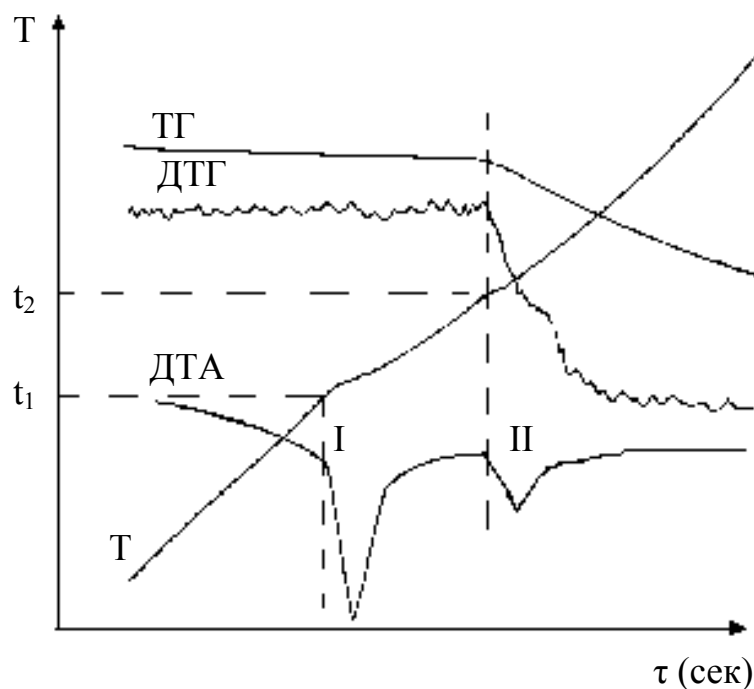


Рис.1.4. Запис кінетики нагріву зразка за допомогою дериватографа:

T – інтегральна крива нагрівання;

TG – загальна зміна маси зразка;

DTA – диференційна крива зміни температур між зразком і еталоном;

DTG – диференційна зміна маси зразка.

6. Контрольні запитання

1. Які дослідницькі задачі може вирішувати термографія?
2. Особливості фазових переходів першого роду.
3. Способи вимірювання температури.
4. Який температурний режим і особливості будови повинні бути у печі-термостаті і електропечі для термічного фазового аналізу?
5. Як працює термопара? Точність вимірів температури.
6. Візуально-політермічний і диференційно-термічний аналіз. Сутність і застосування.
7. Які можливості і переваги дериватографії?
8. Які небезпечні для здоров'я фактори мають місце при роботі з високотемпературними рідинами?
9. Які зміни в структурі речовини відбуваються при переході з кристалічного до розплавленого стану?

10. Охарактеризуйте установку для термічного фазового аналізу та функціональні призначення її складових.

11. Які елементи кривих нагріву і охолодження відповідають фазовим переходам?

7. Література

1. Бугаєнко В.В. Вступ до хімії йонних розплавів. Суми: Мрія, 2013. – 140 с.

2. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. – 395 с.

3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. – 504 с.

Лабораторна робота

Тема 2. ТЕРМІЧНИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ ПОДВІЙНОЇ СОЛЬОВОЇ СИСТЕМИ

1. Мета роботи:

1.1. Ознайомитися з методикою дослідження фазових діаграм безводних бінарних сольових систем.

1.2. Побудувати діаграму плавкості системи $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (або іншої за вибором викладача)

2. Обладнання і матеріали: електропіч шахтового типу для фазового аналізу, лабораторний автотрансформатор (ЛАТР), лампа для освітлення розплаву, фарфорові тиглі (№ 3-4), платина-платинородієва термопара, посудина Дьюара, цифровий мілівольтметр або інший прилад для реєстрації та автоматичного запису температури (ЛКД-4), аналітичні терези, секундомір, безводні солі кваліфікації „ч.д.а.”

3. Основні питання для самостійної підготовки:

– Криві охолодження і нагріву в координатах температура-час при дослідженні сумішей.

– Візуально-політермічний аналіз.

- Автоматичний запис температури. Диференційно-термічний аналіз.
- Правило фаз Гіббса.
- Квазікристалічна, діркова та комплексна моделі будови сольових розплавів.
- Природа евтектики у сольовому розплаві.
- Розрахунок наважки з двох солей у мольних відсотках (частках).
- Експериментальне визначення температур початку і кінця кристалізації сольових сумішей.
- Основні типи діаграм плавкості подвійних систем

4. Хід роботи

Робота виконується під витяжною шафою!

4.1. Підготувати речовини до експерименту.

- попередньо висушити і подрібнити солі. Температура висушування 120-150°C;
- розрахувати наважки компонентів в грамах загальною масою кожного зразка (суміші солей) – 4г у таких співвідношеннях (у мол. % KNO_3): 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80.

2.4.2. Підготувати термопару для вимірювань температури розплаву. (Калібрування термопар за температурами реперних речовин і перевірка роботоспроможності проведена на попередньому лабораторному занятті). Закласти подрібнений лід у посудину Дьюара і помістити в неї холодний спай термопару у захисному чохлі.

4.3. Підготувати зразки сумішей солей.

- зважити розраховані наважки на аналітичних терезах з точністю до 0,001г;
- перемішати порції порошоків солей і помістити у фарфоровий або платиновий тигель і поставити у піч;

4.4. Розплавити сольову суміш і визначити температуру утворення перших кристалів візуально.

– включити електричний нагрів печі та контролювати температуру нагріву, не перевищувати 400°C. Температура плавлення вихідних солей складає 306,8°C (NaNO₃) і 336°C (KNO₃). Термопару без захисного чохла занурити у сольову суміш на глибину 3-5 мм;

– після повного розплавлення сольової суміші нагрів печі припинити (відключити джерело струму). Спостерігати за утворенням перших кристалів, які з'являються біля кінчика гарячого спаю термопари та біля поверхні розплаву.

4.5. Записати у лабораторний журнал значення температури при якій з'являлися перші кристалики у графу 3 за такою формою:

№ п/п	Склад суміші у мол. % KNO ₃	Температура початку кристалізації, °C	Температура кінця кристалізації, °C	Примітки, спостереження
1	2	3	4	5

У графі 5 фіксують температуру зміни забарвлення розплаву, або стрибок температури при переохолодженні, або інші теплові ефекти.

4.6. Повторити дії пунктів (2.4.3. – 2.4.4., 2.4.5.) для кожного складу сольових сумішей бінарної системи. Результати занести у таблицю.

4.7. Визначити температуру кінця кристалізації або температури інших фазових перетворень, які можливі у системі методом запису кривих охолодження. Записати зміну температури в часі зразка при охолодженні печі. Запис здійснюють у автоматичному режимі за допомогою приладів (ЛКД-4 або інших) або власноруч, фіксуючи покази пірометра чи цифрового мілівольтметра через кожні 30 секунд. Оптимальна швидкість охолодження печі 6-8 градусів на хвилину. (У випадках дослідження сольових систем схильних до

переохолодження рекомендується запис температури зробити у режимі нагріву).

За зупинкою на графіку зміни температури в часі (крива охолодження), що відповідає тепловому ефекту кристалізації двох фаз визначити температури кінця кристалізації (початок ефекту) температура t_2 на рис. 2.1. а. Температура t_1 на рис.2.1.а відповідає початку кристалізації солі, яка знаходиться в надлишку.

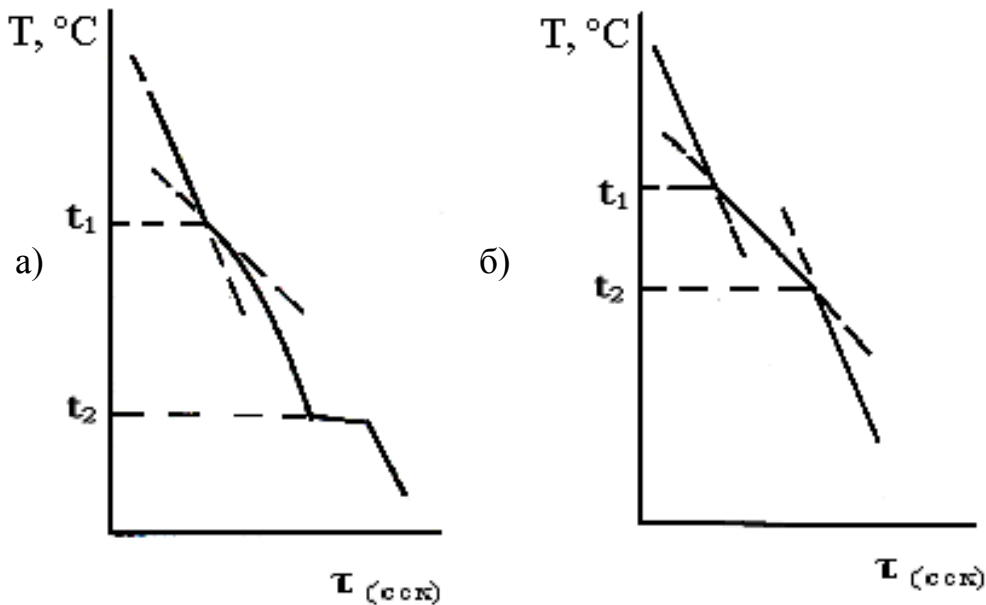


Рис. 2.1. Типові криві охолодження розплавленої сольової суміші:
а) для систем евтектичного типу; б) при утворенні твердих розчинів.

Характер кривих охолодження відрізняється у двох типових випадках: а) при наявності евтектичної кристалізації; б) при утворенні неперервних твердих розчинів.

При наявності поліморфних перетворень або розкладу твердих розчинів вид кривих охолодження більш ускладнений.

При необхідності визначення фазових перетворень, що супроводжується малими тепловими ефектами застосовують диференційно-термічний фазовий аналіз, або дериватографію.

4.8. Побудувати діаграму плавкості бінарної системи на міліметровому папері.

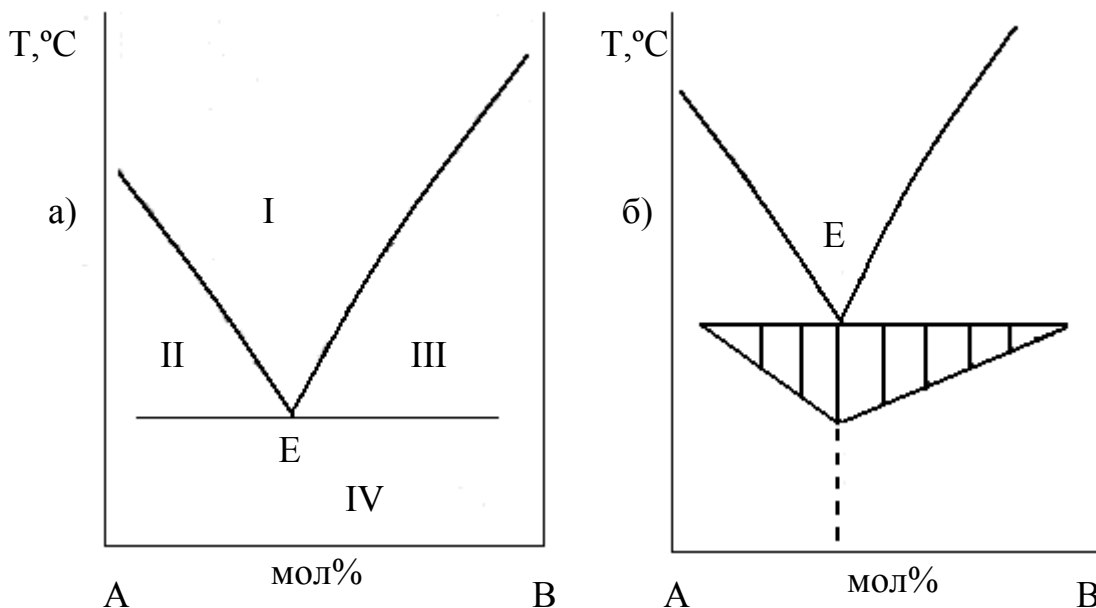
На графік в координатах температура-склад подвійної системи нанести точки, які відповідають температурам початку кристалізації і кінця кристалізації для кожної суміші.

З'єднують плавною лінією точки, що відповідають початку кристалізації отримуючи лінію ліквідус діаграми плавкості. З'єднують лінією точки, що відповідають кінцю кристалізації і отримують лінію солідус. Лінії солідус і ліквідус перетинаються у евтектичній точці.

4.9. Зробити висновки відносно характеру взаємодії розплавлених солей у двохкомпонентній системі за типом діаграми плавкості.

Визначити склад і температуру особливих точок на діаграмі плавкості (дистектики, евтектики), якщо вони присутні.

Порівняти отриману діаграму плавкості двохкомпонентної системи з типовими діаграмами плавкості наведеними на рис. 2.2.



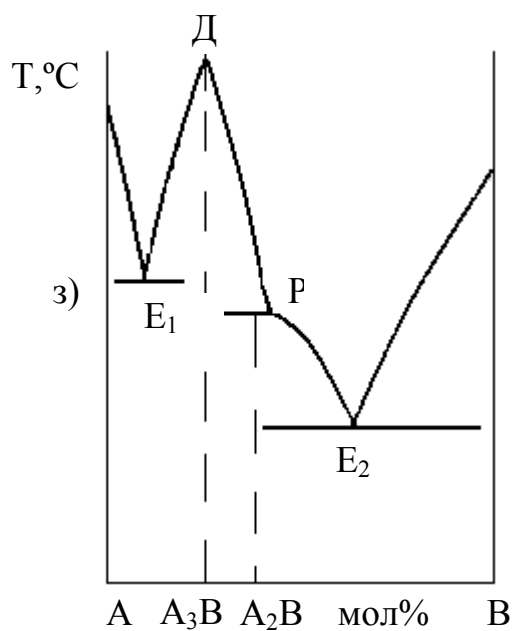
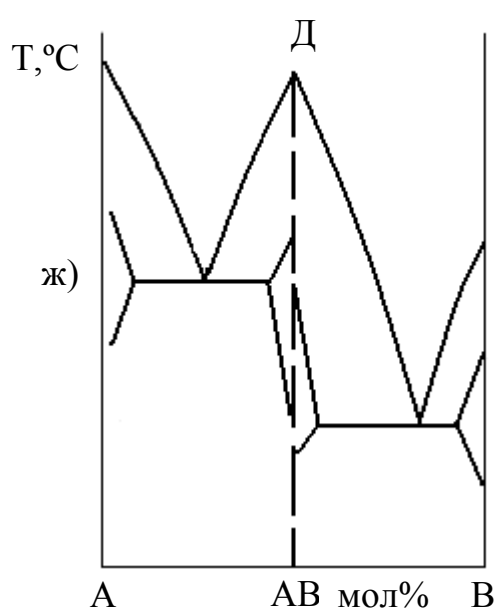
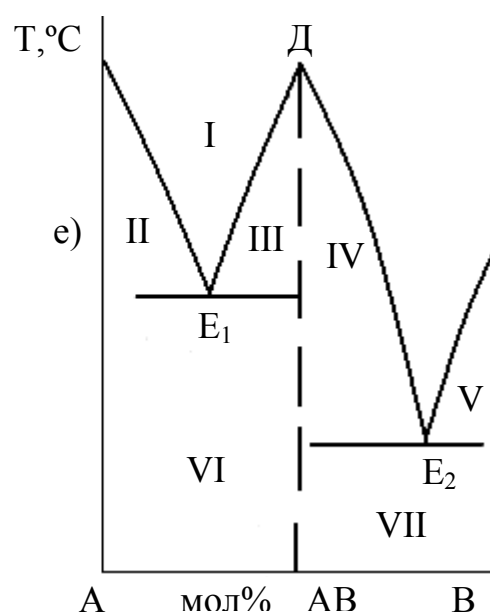
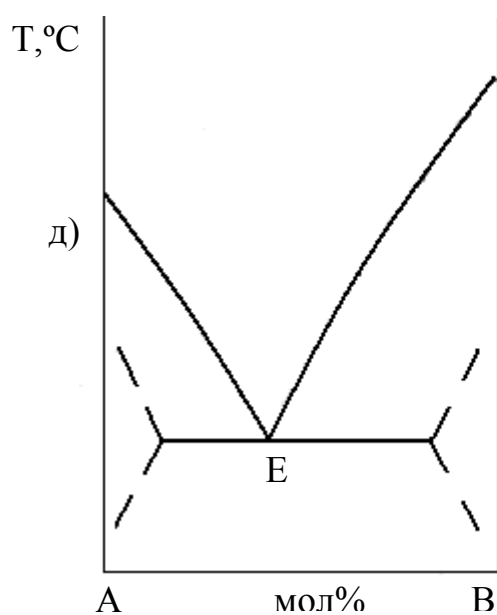
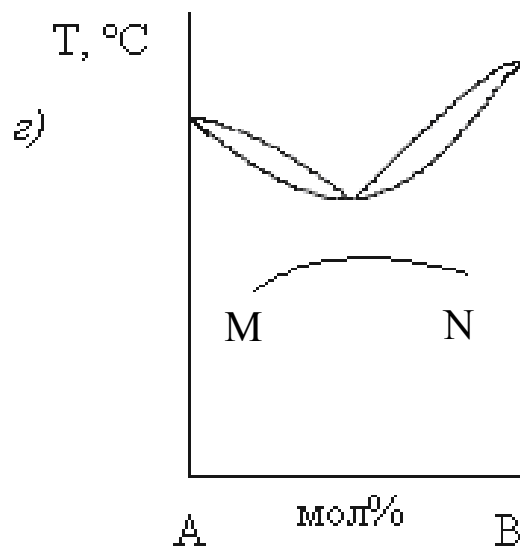
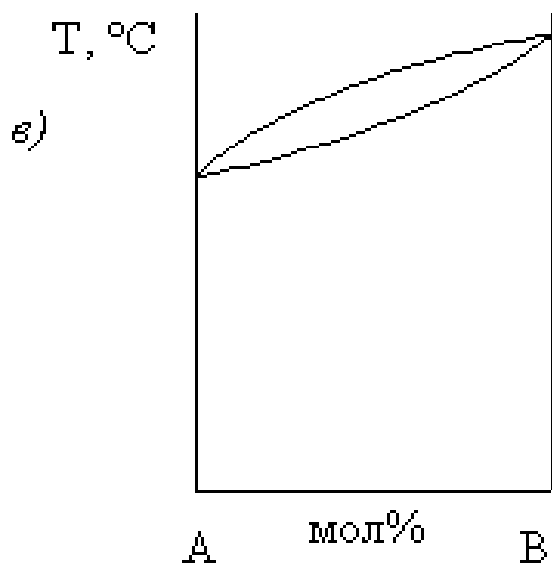


Рис. 2.2. Типи діаграм плавкості подвійних систем.

- а) система з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані і нерозчинними у твердому стані;
- б) визначення евтектичного складу у бінарній системі за трикутником Таммана;
- в) система з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому (без мінімуму) станах;
- г) система з необмеженою розчинністю у рідкому і твердому (з мінімумом) станах та розкладанням твердих розчинів при охолодженні (лінія MN);
- д) система з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані і обмеженою розчинністю у твердому стані;
- е) система з утворенням хімічної сполуки;
- ж) система з утворенням хімічної сполуки, яка обмежено розчинна у твердому стані у вихідних речовинах;
- з) система з утворенням конгруентної (A_3B) і інконгруентної (A_2B) сполук.

5. Контрольні запитання:

1. Якому характеру взаємодії компонентів відповідають основні типи діаграм плавкості подвійних систем?
2. Визначте стан рівноваги у евтектичній точці за правилом фаз Гіббса.
3. Що є причиною утворення відхилень плавного ходу (зупинок) на кривих охолодження при кристалізації сольових сумішей?
4. Чим пояснити явище переохолодження сольового розплаву в деяких системах при кристалізації?
5. На якій особливості евтектичної кристалізації заснований метод визначення складу евтектики, за методом Таммана?
6. Які елементи діаграми плавкості свідчать про утворення стійких сполук у подвійних системах?
7. Які елементи діаграми плавкості відповідають утворенню інконгруентної сполуки?

6. Література

1. Бугаєнко В.В. Вступ до хімії йонних розплавів. Суми: Мрія, 2013. – 140 с.
2. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. – 395 с.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. – 504 с.
4. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: «Металлургия», 1964. – 240 с.
5. Лебідь В.І. Фізична хімія. Харків: Гімназія, 2008. – 478 с.

Практична робота

Тема 3. ІДЕАЛЬНІ ЙОННІ РОЗЧИНИ-РОЗПЛАВИ. ВИЗНАЧЕННЯ ВІДХИЛЕННЯ ВІД ІДЕАЛЬНОСТІ

1. Мета роботи: Ознайомлення з термодинамічними характеристиками йонних розплавів. Термодинамічна оцінка наявності хімічної взаємодії речовин у йонних розплавів.

2. Питання для самопідготовки:

- Поняття ідеальний розчин у йонних розплавах;
- Парціальні мольні та надлишкові термодинамічні характеристики;
- Комплексоутворення у сольових розплавах. Критерії комплексної сполуки. Спектроскопічні дослідження.
- Методи фізико-хімічного аналізу у визначенні взаємодії компонентів у бінарних системах;
- Теплоти змішування. Калориметричні дослідження йонних розплавів;
- Електропровідність і в'язкість бінарних сольових систем;
- Використання діаграм плавкості для оцінки взаємодії солей. Рівняння Шредера;
- Розчинність оксидів металів у сольових розплавах.

2. Практичні завдання.

3.1. Завдання 1.

Виконати термодинамічний аналіз, порівняти характер взаємодії солей у бінарних системах: KCl – LiCl, LiF – CsF, NaCl – NaF.

Використати довідникові (табл. 3.1) та експериментальні (табл. 3.2) дані та рівняння Шредера.

Таблиця 3.1

	KCl	LiCl	NaCl	LiF	CsF	NaF
Температури плавлення солей, °C	770	610	800	845	681	990
Теплоти плавлення солей, кДж/моль	26,84	13,4	30,23	9,88	10,26	32,66

Таблиця 3.2

	KCl – LiCl	LiF – CsF	NaCl – NaF
Температури плавлення евтектик у даних бінарних системах, °C	352	479 490	675
Склад евтектики, мол. %	42 KCl	40 LiF 52,5 LiF	34 NaF

Зробити висновки відносно відхилення від властивостей ідеальних розчинів-розплавів.

3.2. Завдання 2.

Виконати відповідні розрахунки та зробити висновки відносно характеру процесів, що відбуваються при розчиненні диоксиду цирконію у сольовому розплаві такого складу у мольних частках 0,59 NaF + 0,41 ZrF₄ в інтервалі температур 600 ÷ 800°C. Використати рівняння Шредера та такі експериментальні дані розчинності ZrO₂: 600°C – 0,12 мас.%; 700°C – 0,36 мас.%; 800°C – 0,96 мас.%. Теплота плавлення ZrO₂ – 87,027·10³ Дж/моль, температура плавлення ZrO₂ 2680°C. Температура плавлення сольового розплаву-розчинника

450°C (евтектика). Результати розрахунків представити на графікові (політерми).

3.3. Завдання 3.

Виконати розрахунки та зробити висновки щодо характеру процесів, що відбуваються при розчиненні диоксиду силіцію в інтервалі температур 500÷700°C у сольовому розплаві такого складу: у мольних частках (0,6 KBF₄ – 0,4 K₂SiF₆). Використати рівняння Шредера та такі результати з розчинності SiO₂ отримані експериментально методами термічного фазового аналізу:

500°C – 3 мас.% SiO₂, 600°C – 12 мас.% SiO₂; 700°C – 22 мас.% SiO₂. Теплота плавлення SiO₂ – 69,85кДж/моль. Температура плавлення SiO₂ – 1728°C. Результати розрахунків представити на графікові (політерми).

3.4. Завдання 4.

Згідно сучасним уявленням про будову і властивості сольових розплавів найбільш близькими до ідеальних розчинів є бінарні розплави з однойменним аніоном, яким відповідають діаграми плавкості евтектичного типу. Рівняння Шредера – Ле – Шательє описує криву розчинності у заевтектичній області.

Визначити вміст LiCl і KCl при евтектичній температурі для системи KCl – LiCl, якщо відомо, що температура плавлення KCl – 770°C, LiCl – 610°C, а теплоти плавлення цих солей відповідно дорівнюють 26,84 кДж/моль і 13,4 кДж/моль. Температура плавлення евтектики 352°C.

Порівняти визначений склад евтектики з довідниковими даними.

4. Контрольні запитання.

1. За якими термодинамічними характеристиками оцінюють факт хімічної взаємодії в йонних розплавах?
2. Які критерії відрізняють ідеальний і регулярний розчин-розплав?

3. Які основні критерії утворення комплексної сполуки у сольовому розплаві?
4. Дослідження яких властивостей йонних розплавів надають підтвердження хімічної взаємодії компонентів?
5. Яким чином можна встановити відхилення від ідеальності у бінарних системах при аналізі експериментальних даних?
6. Про що свідчать від'ємні і додатні теплові ефекти при змішування солей?
7. Якими методами можна виявити характер взаємодії солі і оксиду металу при дослідженні розчинності оксиду?
8. В якому діапазоні електромагнітного випромінювання знаходить відображення утворення комплексної сполуки в розплавлених сольових сумішах?
9. Які характерні зміни дає утворення хімічної сполуки на діаграмах залежності електропровідності бінарного розплаву від складу?
10. Що характеризує надлишкова вільна енергія, ентальпія та ентропія?
11. Поясніть якими методами досліджують розчинність оксидів металів у сольових розплавах?

5. Література.

1. Бугаєнко В.В. Вступ до хімії йонних розплавів. Суми: Мрія, 2013. – 140 с.
2. Марков Б.Ф. Термодинаміка розплавлених сольових сумішей. Київ: „Наукова думка”, 1974. – 160 с.
3. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: «Наукова думка», 1972. – 332 с.
4. Марков Б.Ф., Волков С.В., Присяжный В.Д. и др. Термодинамические свойства расплавленных солевых систем. Киев: «Наукова думка», 1985. – 172 с.

5. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. М.: Metallurgy, 1978. – 248 с.
6. Марков Б.Ф. Термодинамика комплексных соединений в расплавах солевых систем. Киев: «Наукова думка», 1988. – 81 с.
7. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Под ред. Воскресенской Н.К. М.: Изд-во АН СССР, 1961 – Т.1. – 845 с.
8. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. Посыпайко В.И. . – М.: Химия, 1972. – 216 с.
9. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. Посыпайко В.И. . – М.: Химия, 1977. – 392 с.
10. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Проценко З.М., Пшеничний Р.М., Чередник І.М. Багатокомпонентні йонні флуорвмісні розчинники. - Суми: Мрія, 2013. - 230 с.

Лабораторна робота

Тема 4. ЕЛЕКТРОЛІЗ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО СОЛЬОВОГО РОЗПЛАВУ $KCl-ZnCl_2-PbCl_2$

1. Мета роботи:

- Ознайомитися з методикою електролітичного отримання свинцю із сольового розплаву $KCl-ZnCl_2-PbCl_2$;
- Визначити вихід за струмом свинцю.

2. Теоретичні основи змісту заняття

Електролізом називається окисно-відновні процеси, що відбуваються при проходженні постійного електричного струму через розплави чи розчини електролітів.

Для характеристики процесів, що відбуваються на електродах застосовують закони Фарадея.

1-й закон Фарадея:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau$$

де m – маса речовини, (г); k – електрохімічний еквівалент речовини, (г/моль·екв); I – сила струму, (А); τ – час електролізу (сек), Q – кількість електрики, (Кл).

2-й закон Фарадея:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ekv}_1}}{M_{\text{ekv}_2}}$$

де m_1 – маса речовини, (г); m_2 – маса другої речовини, (г); M_{ekv_1} – молярна маса еквівалента другої речовини, (г/моль·екв); M_{ekv_2} – молярна маса еквівалента першої речовини, (г/моль·екв).

Рівняння, що об'єднує два закони Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{ekv}} \cdot I \cdot \tau}{F}, \text{ де } F - \text{число Фарадея}$$

Під час електролізу у більшості випадків виділяється менше речовини ніж повинно було б бути (за законами Фарадея). Це пояснюється тим, що поряд з основними процесами на катоді та аноді протікають ще й бічні процеси. Тому для оцінки процесу електролізу ввели поняття вихід за струмом.

Виходом за струмом (γ) називається відношення маси, практичного виділеної при електролізі речовини $m_{\text{пр}}$, до тієї маси $m_{\text{теор}}$, яка повинна була б виділитися за законом Фарадея:

$$\gamma = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% ;$$

Електроліз йонних розплавів характеризується низкою особливостей, невідомих в електрохімії водних розчинів. До них можна віднести наступні явища і закономірності: а) анодний ефект; б) розчинність металів в електроліті; в) інтерметалідні електродні процеси; г) анодне розчинення металів з утворенням сполук з різною валентністю цих металів; д) електронну провідність деяких йонних розплавів.

Багато важких металів (цинк, кадмій, галій, талій, германій, свинець, марганець і ін.) не повинні були б електролітично виділятися з водних розчинів, оскільки їх електродні потенціали більш електронегативні, ніж водню. Проте ці метали можуть виділятися з водних розчинів на катоді внаслідок високої перенапруги водню, який при цьому виділятися не може.

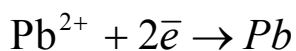
Здавалося б, з таких умов немає сенсу застосовувати йонні розплави для виділення і рафінування важких металів. Це в більшій мірі відноситься до металів, електродні потенціали яких позитивніші, ніж водню. Проте дослідження, показали, що у багатьох випадках застосування йонних розплавів для виділення таких металів представляє інтерес.

Під час електролізу розплавленого середовища застосовують суміші солей з метою зниження температури процесу і енерговитрат.

Електролітичне отримання свинцю з його розплавлених галогенідів (PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2) відомо давно. Описано також електролітичне отримання свинцю з розплавленої системи $\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$, температура 450°C . Найбільш оптимальним електролітом для отримання свинцю є $\text{KCl} - \text{ZnCl}_2 - \text{PbCl}_2$, з температурою плавлення евтектики 275°C .

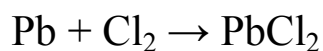
У процесі електролізу відбуваються такі процеси.

На свинцевому катоді майже без перенапруги виділяється свинець:



Катіони K^+ і Zn^{2+} які мають більш від'ємні потенціали виділення залишаються у електроліті. З часом концентрація PbCl_2 в розплаві в результаті проходження електроліз зменшується і як наслідок температура плавлення збільшується (розбаланс евтектичного складу). Тому при тривалому проведенні електролізу слід додавати до розплаву сухий PbCl_2 .

На графітовому аноді виділяється при електролізі газуватий хлор. Тому процес потрібно вести у витяжній шафі і бажано відокремити катодний і анодний простір діафрагмою з метою попередження перемішування католіту і аноліту. Можлива реакція в розплаві, яка буде знижувати вихід за струмом.



3. Обладнання та матеріали: джерело постійного струму (випрямляч), вольтметр, амперметр, провідники, електроди (графітовий і свинцевий), електропіч шахтного типу, лампа для освітлення розплаву, фарфорові тиглі, термостат, платина-платинородієва термopара, посудина Дьюара, електричний терморегулятор, аналітичні терези, безводні солі кваліфікації „ч.д.а.”.

4. Хід роботи

4.1. Попередньо підготувати речовини для приготування сольової суміші. Висушити і подрібнити солі. Просушити в сушильній шафі при температурі 120-150 °С. Солі зберігають у ексикаторі.

4.2. Збирають установку для електролізу згідно схеми електричного ланцюга (рис. 4.1).

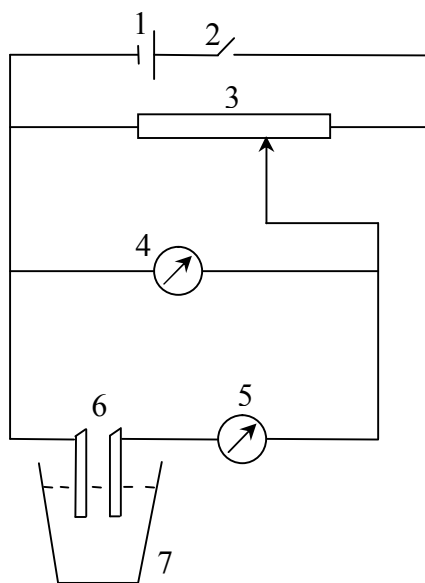


Рис. 4.1 Схема електричного ланцюга для проведення електролізу: 1 – джерело постійного струму; 2 – перемикач; 3 – реостат; 4 – вольтметр; 5 – амперметр; 6 – електроди; 7 – фарфоровий тигель з розплавом.

4.3. Розрахувати наважки компонентів загальною масою зразку – 30 г у таких співвідношення (50 мол. % KCl, 39 мол. % ZnCl_2 , 11 мол. % PbCl_2) (рис. 4.2.).

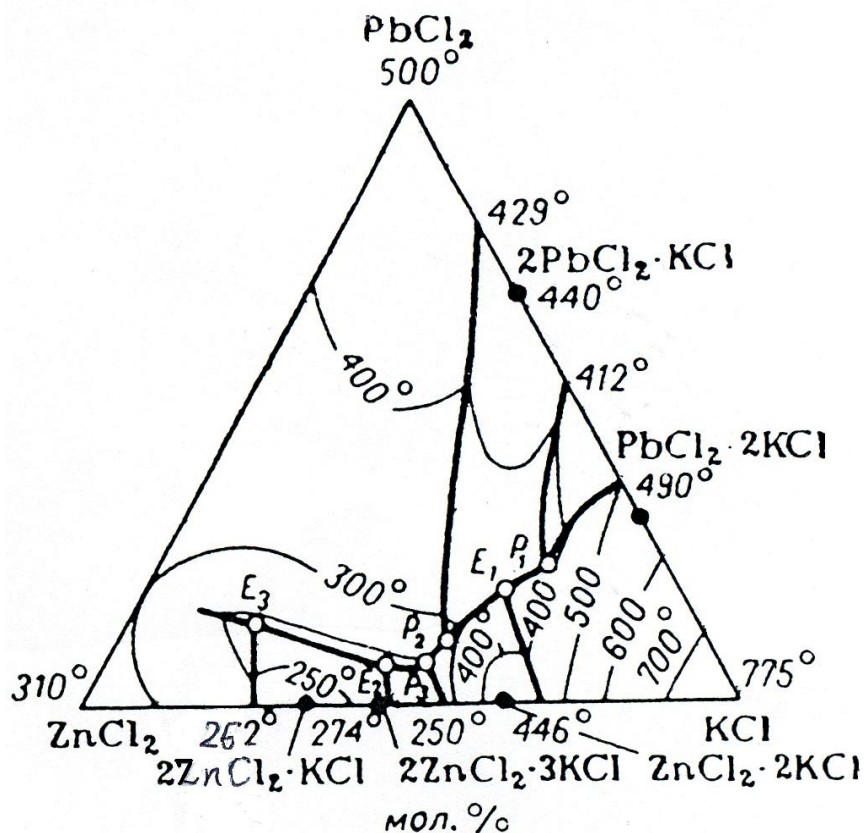


Рис. 4.2. Діаграма плавкості потрійної сольової системи KCl- PbCl_2 - ZnCl_2 .

4.4. Підготувати реєструючий прилад та термопару для контролю температури проведення досліду.

4.5. Підготувати зразок суміші солей. Зважити розраховані наважки на аналітичних терезах з точністю до 0,001 г. Змішати порції порошків солей помістити у фарфоровий тигель.

4.6. Розігріти електричну піч до температури 300 ($\pm 10^\circ\text{C}$). Не допускати перегріву, щоб запобігти розплавленню свинцевого катоду (327°C).

4.7. В електропіч помістити тигель із сольовою сумішшю. Після досягнення необхідної температури і розплавлення сольової суміші, тобто після повного розплавлення наважки солей, занурюють катод і анод в розплав (рис. 4.3.). Електроди підвішують на струмопровідних

зажимах за допомогою штативу. Катод виготовлений із свинцю завчасно необхідно зважити.

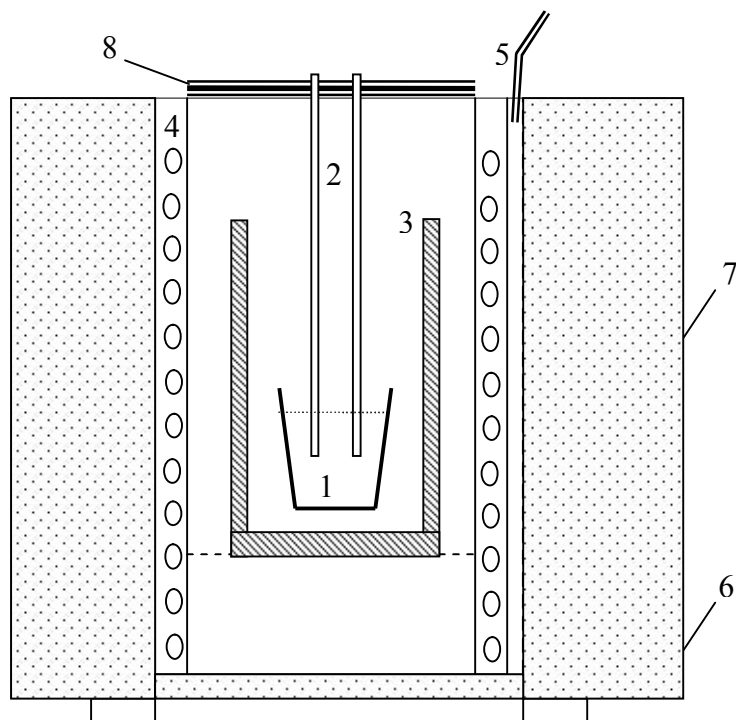


Рис. 4.3. Електрична піч – термостат для проведення електролізу при постійній температурі: 1 – фарфоровий тигель з розплавом; 2 – електроди; 3 – керамічний стакан; 4 – керамічна трубка з ніхромовим нагрівачем; 5 – термопара для регулювання температури нагріву; 6 – корпус печі; 7 – теплоізоляційний шар; 8 – керамічна кришка.

4.8. Упродовж дослідів визначають напругу і силу струму за значеннями яких контролюють нормальний перебіг електролізу. Пропонована напруга $2,2(\pm 0,2)$ вольт, густина струму $0,05 \div 0,1 \text{ а/см}^2$.

4.9. Після закінчення дослідів, катод дістають з розплаву, зважують. Свіжевиділений свинець з катодного осаду відмивають від солей дистильованою водою.

4.10. Визначають масу виділеного свинцю і вихід за струмом. Роблять висновок, щодо результатів експерименту.

5. Контрольні запитання і задачі

1. В процесі рафінування міді при силі струму 50 А за 5 годин виділяється 281 г міді. Який вихід міді за струмом?

2. Пояснити які метали отримують електролізом водного розчину, а які розплаву, чому? Запишіть рівняння катодних та анодних

реакцій, які протікають при електролізі водного розчину та розплаву KCl.

3. Для покриття деталей міддю застосовують розчин, що містить CuSO_4 і H_2SO_4 . Чи можна виділити на катоді мідь повністю без виділення водню? Перенапряга кисню на платиновому електроді дорівнює 0,4 В, а перенапряга водню на мідному електроді – 0,23 В. Нормальні потенціали міді і кисню дорівнюють 0,337 і 1,229 В.

4. Під час електролізу розплаву алюміній (III) хлориду, який проводили 245 хвилин з силою струму 15А, отримали чистий алюміній. Скільки грамів заліза можна отримати алюмотермічним методом, якщо провзаємодіє дана маса алюмінію з ферум(III)оксидом?

5. Зхарактеризуйте особливості електролізу сольових розплавів.

6. Чи можливий при електролізі розплавів та рафінуванні металів вихід за струмом вище 100%? Відповідь пояснити.

7. Що є причиною „анодного ефекту”, який інколи спостерігається у виробництві алюмінію?

8. Які процеси в йонному розплаві впливають на зменшення виходу за струмом?

9. Які неметали отримують електролізом тільки розплавів?

10. Як змінюється напруга розряду йонів на катоді при утворенні інтерметалідів?

11. Чи можливе в процесі електролізу перенесення металу з катода на анод?

6. Література

1. Бугаєнко В.В. Вступ до хімії йонних розплавів. Суми: Мрія, 2013. – 140 с.
2. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. – М.: Metallurgia, 1978. – 248 с.
3. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – К.: Наукова думка,

1980. – 328 с.

4. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электрохимическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Metallurgy, 1975. – 298 с.
5. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. – М.: Metallurgy, 1986. – 220 с.
6. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV – VI А груп і їх сполук в йонних розплавах. – Київ: Вид-во ВМУРОЛ „Україна”, 2004. – 323 с.
7. Делимарский Ю.К. Основы электролиза ионных расплавов. – К.: Наукова думка, 1986. – 268 с.

Практична робота

Тема 5. ВИЗНАЧЕННЯ НАПРЯМКУ ЙОННОГО ОБМІНУ ТА ЕВТЕКТИЧНОГО СКЛАДУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ.

1. Мета роботи:

– Ознайомлення із зображенням складу і діаграм стану простих потрійних, потрійних взаємних, простих четверних та взаємних четверних систем;

– Засвоєння методів визначення і розрахунку складу евтектик багатоконпонентних систем.

2. Питання для самопідготовки.

– Зображення складу простої потрійної системи за способом Гіббса-Розебома.

– Зображення складу потрійної взаємної системи за способом Йєнеке.

– Зображення складу простої четверної системи за способом Розебома.

- Зображення складу четверної взаємної системи та метод тетраедрації.
- Визначення енергії Гіббса в реакціях йонного обміну.
- Розрахунок складу потрійної евтектики в трьохкомпонентній системі.
- Розрахунок складу евтектики у чотирьох компонентній системі.

3. Приклади.

Приклад 1. Розрахувати склад потрійної евтектики у простій сольовій системі Li^+ , Na^+ , K^+/F^- , якщо відомо, що температура плавлення евтектики складає 454°C . Усі підсистеми прості евтектичні:

$\text{LiF} - \text{NaF}$, $T_e = 652^\circ\text{C}$ при 61 мол.% LiF ;

$\text{NaF} - \text{KF}$, $T_e = 717^\circ\text{C}$ при 40 мол.% NaF ;

$\text{LiF} - \text{KF}$, $T_e = 492^\circ\text{C}$ при 50 мол.% KF ;

Вводимо необхідні позначення величин згідно методики розрахунку і у відповідності до рис. 5.1:

T_E – температура плавлення потрійної евтектики (К);

T_{12} і $(C'_1 + C'_2)$ – температура плавлення (К) і склад бінарної евтектики, утвореної першим і другим компонентами ($\text{LiF} - \text{NaF}$);

C'_1 – концентрація першого, C'_2 – концентрація другого компонентів.

T_{23} і $(C'_2 + C'_3)$ – температура плавлення (К) і склад бінарної евтектики, утвореної другим і третім компонентами ($\text{NaF} - \text{KF}$);

T_{13} і $(C'_1 + C'_3)$ – температура плавлення (К) і склад бінарної евтектики, утвореної першим і третім компонентами ($\text{LiF} - \text{KF}$).

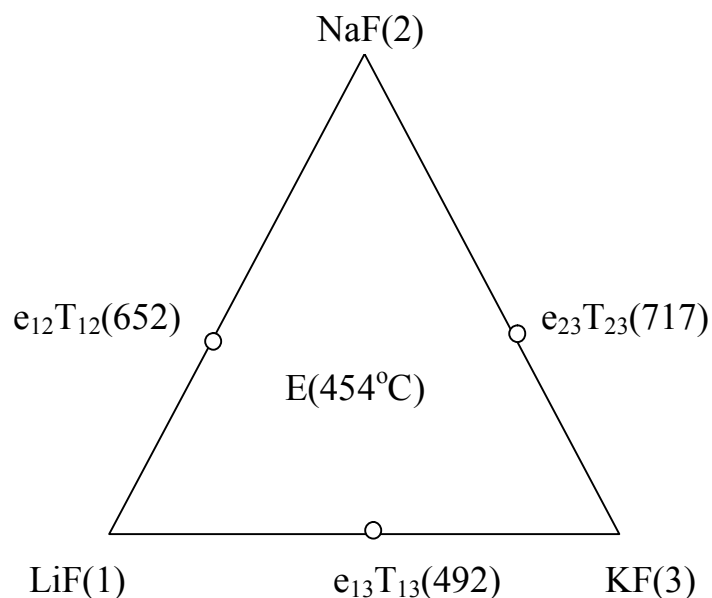


Рис. 5.1. Позначення параметрів бінарних підсистем потрійної системи $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+|\text{F}^-$.

Властивості діаграм плавкості мають загальний характер, незалежно від кількості компонентів, приймаємо, що так як і для бінарних, для багатокомпонентних евтектик справедлива зворотна залежність складу від температури плавлення нижчих евтектик. Чим менша температура плавлення нижчої евтектики, тим більша частка цієї евтектики у багатокомпонентній евтектиці. Частка участі нижчої евтектики у вищій зворотно пропорційна відповідним величинам відносного зниження $(\frac{T_e - T_E}{T_e})$ евтектичних температур. Одночасно, для спрощення записів введемо температурні коефіцієнти: K_{12} , K_{23} , K_{13} , які відповідають:

$$\frac{T_{12} - T_E}{T_{12}} = \frac{1}{K_{12}}; \frac{T_{23} - T_E}{T_{23}} = \frac{1}{K_{23}}; \frac{T_{13} - T_E}{T_{13}} = \frac{1}{K_{13}}.$$

Згідно методики розрахунку $K_{12} + K_{23} + K_{13} = \sum K$, тоді

$$X_1 = (K_{12}C'_1 + K_{13}C''') \frac{1}{\sum K} \text{ (частка LiF у мол. \%)},$$

$$X_2 = (K_{23}C''_2 + K_{12}C'_2) \frac{1}{\sum K} \text{ (частка NaF у мол. \%)},$$

$$X_3 = (K_{23}C''_3 + K_{13}C''') \frac{1}{\sum K} \text{ (частка KF у мол. \%)},$$

де X_1, X_2, X_3 вміст вихідних солей у потрібній евтектиці.

Розрахунок:

$$T_E = 454 + 273 = 727$$

$$T_{12} = 652 + 273 = 925$$

$$T_{23} = 717 + 273 = 990$$

$$T_{13} = 492 + 273 = 765$$

$$C'_1 + C'_2 = 61 \text{ LiF} + 39 \text{ NaF (мол. \%)}$$

$$C''_2 + C''_3 = 40 \text{ NaF} + 60 \text{ KF (мол. \%)}$$

$$C'''_3 + C'''_1 = 50 \text{ KF} + 50 \text{ LiF (мол. \%)}$$

$$K_{12} = \frac{T_{12}}{T_{12} - T_E} = \frac{925}{925 - 727} = 4,67$$

$$K_{23} = \frac{T_{23}}{T_{23} - T_E} = \frac{990}{990 - 727} = 3,76$$

$$K_{13} = \frac{T_{13}}{T_{13} - T_E} = \frac{765}{765 - 727} = 20,13$$

$$\sum K = 4,67 + 3,76 + 20,13 = 28,56$$

$$X_1 = (4,67 \cdot 61 + 20,13 \cdot 50) \cdot \frac{1}{28,56} = 45,22$$

$$X_2 = (3,76 \cdot 40 + 4,67 \cdot 39) \cdot \frac{1}{28,56} = 11,64$$

$$X_3 = (3,76 \cdot 60 + 20,13 \cdot 50) \cdot \frac{1}{28,56} = 43,14$$

Розрахований склад потрібної евтектики: 45,22 LiF + 11,64 NaF + 43,14 KF.

За даними термічного фазового аналізу: 46,5 LiF + 11,5 NaF + 42,0 KF (Бергман А.Г, Дергунов Е.П. ДАН СССР. – 1941. – 31. – с. 752 – 753).

Приклад 2. Розрахунок напрямку йонного обміну у потрібній взаємній сольовій системі.

Охарактеризувати взаємну потрібну систему $K^+, Cs^+ || NO_3^-, CH_3COO^-$:

а) визначити напрям йонного обміну за допомогою термодинамічних розрахунків;

б) визначити характер взаємодії компонентів за діаграмою плавкості (за літературними даними).

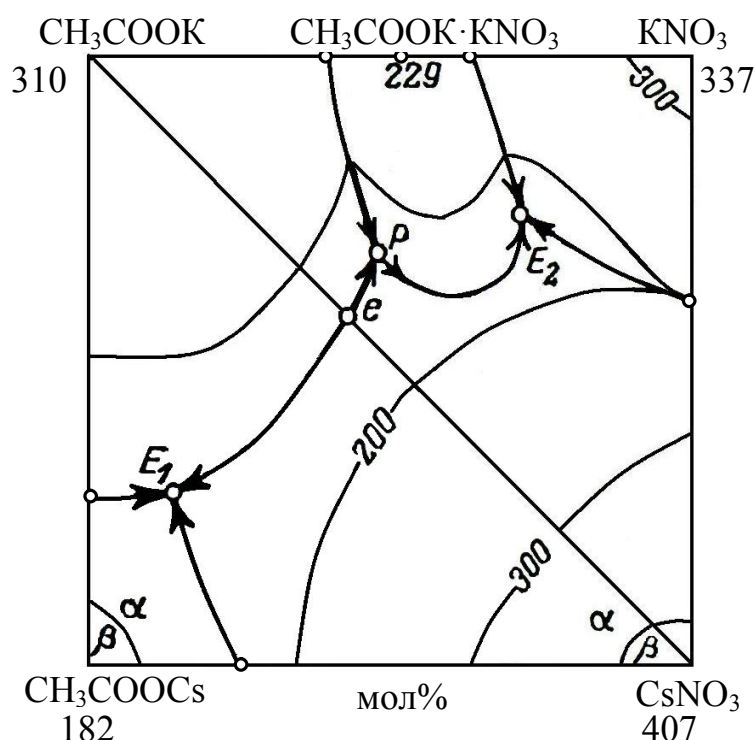
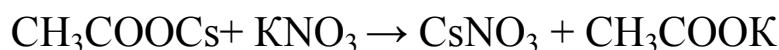


Рис. 5.2. Діаграма плавкості системи $K^+, Cs^+||NO_3^-, CH_3COO^-$.

А) Для визначення напрямку йонного обміну за допомогою термодинамічних розрахунків необхідно визначити зміну енергії Гіббса для реакції:



Для розрахунку енергії Гіббса (ΔG) використовуємо метод (рівняння) Уліха:

$$\Delta G_{p-цїї}^0 = \Delta H_{p-цїї}^0 - T \cdot \Delta S_{p-цїї}^0 - T \cdot \Delta C_p^0 \cdot M_0$$

1) Розрахуємо спочатку значення ентальпії даної реакції:

$$\Delta H_{p-цїї}^0 = \sum \Delta H_{298 \text{ прод.}}^0 - \sum \Delta H_{298 \text{ вих. реч.}}^0$$

Стандартні ентальпії утворення речовин (довідникові дані):

$$\Delta H_{298}^0 (KNO_3) = -494,548 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0 (CsNO_3) = -505,720 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0 (CH_3COOK) = -722,576 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0 (CH_3COOCs) = -743,706 \text{ кДж/моль}.$$

Звідси маємо:

$$\Delta H_{p-цїї}^0 = - 722,576 + (505,720) - (- 494,548) + (- 743,706) = - 2466,55 \text{ кДж/моль.}$$

2) Розрахуємо значення ентропії за рівнянням:

$$\Delta S_{p-цїї}^0 = \sum \Delta S_{298 \text{ прод.}}^0 - \sum \Delta S_{298 \text{ вих. реч.}}^0$$

Стандартні ентропії утворення речовин (довідникові дані):

$$\Delta S_{298}^0 (\text{O}) = 132,883 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{CsNO}_3) = 153,720 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{CH}_3\text{COOK}) = 188,493 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{CH}_3\text{COOCs}) = 219,789 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

Звідси:

$$\Delta S_{p-цїї}^0 = 153,720 + 188,493 - (132,883 + 219,789) = - 10,459 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

За рівнянням Уліха для розрахунку енергії Гіббса потрібно врахувати теплоємності:

$$\Delta C_p^0 = \sum \Delta C_{p \text{ прод.}}^0 - \sum \Delta C_{p \text{ вих. реч.}}^0$$

Стандартні теплоємності речовин (довідкові дані):

$$\sum \Delta C_p^0 (\text{KNO}_3) = 95,06 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\sum \Delta C_p^0 (\text{CsNO}_3) = 95,813 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\sum \Delta C_p^0 (\text{CH}_3\text{COOK}) = 41,421 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\sum \Delta C_p^0 (\text{CH}_3\text{COOCs}) = 56,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

Тоді:

$$\Delta C_p^0 = 95,813 + 41,421 - (95,06 + 56,5) = - 14,326 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

Розрахунок виконаємо для температури 150°C (423 K), то температурний коефіцієнт у рівнянні Уліха дорівнює 0,0526.

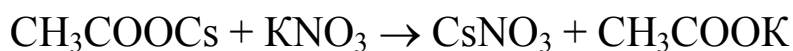
Підставляємо отримані значення у рівняння:

$$\Delta G_{p-цїї}^0 = -2466,55 \cdot 10^3 - 423 \cdot (-10,459) - 423 \cdot (-14,326) \cdot 0,0526 = -2461,8 \text{ кДж/моль.}$$

Оскільки $\Delta G_{p-цїї}^0 < 0$, то реакція можлива у розглянутому напрямку.

Відповідно до рис. 5.2. помітно, що первинне поле кристалізації буде найбільшим у CsNO_3 , оскільки це найбільш тугоплавка речовина.

Стабільною діагоналлю в потрійній взаємній системі є $\text{CH}_3\text{COOK}-\text{CsNO}_3$, оскільки має один мінімум. Інша діагональ є нестабільною $\text{CH}_3\text{COOCs}-\text{KNO}_3$, що свідчить про реакцію йонного обміну. Отже, напрямок реакції йонного обміну такий:



4. Завдання

Завдання 1.

Розрахувати склад потрійної евтектики у простій сольовій системі $\text{NaF}-\text{KF}-\text{RbF}$, якщо відомо, що температура плавлення евтектики складає 662°C (визначена експериментально).

Дві бінарні підсистеми є простими евтектичними:

$\text{NaF}-\text{KF}$ $T_E=717^\circ\text{C}$ при 40 мол.% NaF

$\text{NaF}-\text{RbF}$ $T_E=664^\circ\text{C}$ при 33 мол.% NaF

Третя подвійна підсистема $\text{KF}-\text{RbF}$ має мінімум твердих розчинів з $T=785^\circ\text{C}$ при 28 мол.% KF .

Визначте похибку розрахунку, якщо відомо склад потрійної точки, визначеної експериментально (у мол.%): $\text{NaF} - 30\%$, $\text{KF} - 30\%$, $\text{RbF} - 10\%$.

Завдання 2.

Розрахувати склад потрійної евтектики у простій сольовій системі $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{NaCl}$, якщо відомо, що температура плавлення евтектики складає 348°C .

Бінарні підсистеми мають такі характеристики:

$\text{LiCl} - \text{NaCl}$ $T_E=550^\circ\text{C}$ при 25 мол.% NaCl

$\text{LiCl} - \text{KCl}$ $T_E=352^\circ\text{C}$ при 42 мол.% KCl

$\text{KCl} - \text{NaCl}$ $T_E=664^\circ\text{C}$ при 50 мол.% KCl

Визначити похибку розрахунку, якщо відомо склад потрійної точки (визначено експериментально) у мол. %: $8,5\% - \text{NaCl}$, $53,5\% - \text{LiCl}$, $38\% - \text{KCl}$.

Завдання 3.

Розрахувати склад потрійної евтектики у простій сольовій системі NaF-KF-CsF, якщо відомо, що температура плавлення евтектики складає 574°C.

Дві бінарні підсистеми є простими евтектичними:

NaF – CsF $T_E=610^\circ\text{C}$ при 24 мол.% NaF

NaF – KF $T_E=717^\circ\text{C}$ при 40 мол.% NaF

Третя подвійна система – KF – CsF $T_E=647^\circ\text{C}$ при 57 мол.% CsF.

Визначте похибку розрахунку, якщо відомо, що визначений методами термічного фазового аналізу експериментально склад потрійної точки (у мол.%): NaF-22%, KF-27%, CsF-51%.

Завдання 4. З'ясувати характер взаємодії та напрямок йонного обміну у потрійній взаємній системі Na^+ , $\text{Rb}^+||\text{Cl}^-$, F^- . Визначити зміну вільної енергії та ентальпії реакції за довідниковими даними та співставити результати розрахунків з даними термічного фазового аналізу рис. 3.

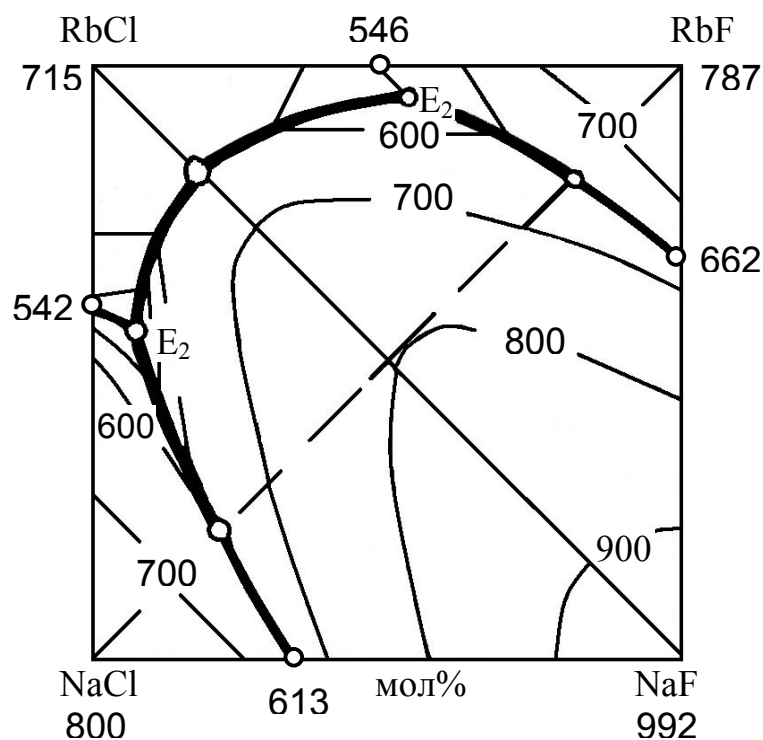


Рис. 3. Діаграма плавкості потрійної взаємної системи Na^+ , $\text{Rb}^+||\text{Cl}^-$, F^- .

Завдання 5. З'ясувати характер взаємодії та напрямок йонного обміну у потрійній взаємній системі K^+ , $Na^+||CNS^-$, NO_3^- . Визначити зміну вільної енергії та ентальпії реакції за довідниковими даними та співставити результати розрахунків з даними термічного фазового аналізу рис. 4.

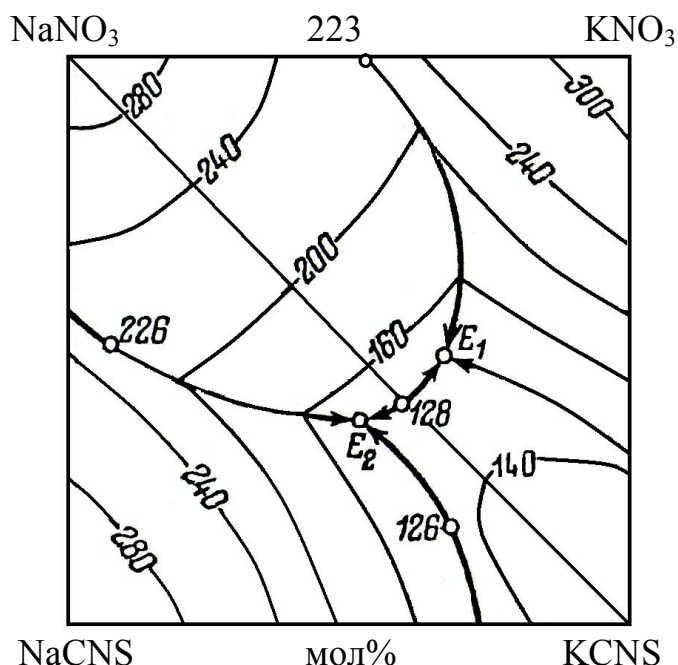


Рис. 4. Діаграма плавкості потрійної взаємної системи K^+ , $Na^+||CNS^-$, NO_3^- .

5. Контрольні запитання.

1. Які властивості рівностороннього трикутника, що застосовується для зображення складу потрійної системи за методом Гіббса-Розебома?

2. Які елементи включає тривимірна діаграма плавкості простої потрійної системи?

3. Як зобразити діаграму плавкості простої потрійної системи на площині?

4. Які особливості розташування потрійної системи на трикутнику складу?

5. Що означають принципи фізико-хімічного аналізу „неперервності” і „відповідності”?

6. Який зв'язок існує між фазовим і хімічним складом потрійної евтектики з евтектиками підсистеми?
7. Як розрахувати склад потрійної евтектики за даними (температура, склад) подвійних евтектик?
8. Якою геометричною фігурою можна зобразити проекцію діаграми плавкості потрійної взаємної системи?
9. Як визначити напрямок реакції йонного обміну потрійної взаємної сольової системи?

6. Література.

1. Бугаєнко В.В. Вступ до хімії йонних розплавів. Суми: Мрія, 2013. – 140 с.
2. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев: Наукова думка. – 1974. – 160 с.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. – 504 с.
4. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. Под. ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А.: М., Химия, 1977. – 392 с.
5. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Проценко З.М., Пшеничний Р.М., Чередник І.М. Багатокомпонентні йонні флуорвмісні розчинники. Суми: Мрія, 2013. – 240 с.
6. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1964. – 240 с.
7. Захаров А.М. Диаграммы состояния четверных систем. М.: Металлургия, 1964. – 210 с.
8. Гаркушин Н.К. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем / Гаркушин Н.К., Кондратюк Н.М., Егорцев Г.Е., Истомова М.А., Самара, 2012. – 125 с.

6. Визначення термодинамічних властивостей розплавлених сольових сумішей з використанням фазових діаграм

Розвиток теорії термічного фазового аналізу, як основного розділу фізико-хімічного аналізу, надає можливість отримати термодинамічну характеристику сольових систем у розплавленому стані, а також інформацію про наявність в розплаві комплексних сполук як продуктів взаємодії компонентів.

Якщо у сольовій системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів або евтектична суміш солей, то слід допустити, що сольова система у розплавленому стані за термодинамічними властивостями не буде суттєво відрізнятися від найпростіших або ідеальних розчинів.

Для бінарних сольових систем із спільним аніоном, в яких за даними термічного фазового аналізу винайдено утворення конгруентної сполуки, ймовірно його збереження при переході у рідкий стан, враховуючи рівність хімічних потенціалів сполуки в кристалічному і розплавленому стані.

У теорії термічного фазового аналізу особливе значення має рівняння, вперше виведене Шредером. Вивчаючи розчинність нафталену та інших речовин в різних органічних розчинниках, які утворюють прості евтектичні системи, Шредер встановив у 1890 році залежність між величинами температур і теплот плавлення твердих тіл і їх розчинністю в рідинах

$$\ln \chi = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad (6.1)$$

де χ – мольна частка компонента у насиченому розчині, ΔH_m – молярна теплота плавлення, T_m – температура плавлення компонента, T – температура початку кристалізації насиченого розчину компонента концентрації χ .

Рівняння (6.1) є першим наближенням, тому, що при його виведенні припускалася незалежність теплоти плавлення від

температури і різниці теплоємностей компонента у твердому і рідкому стані. У другому наближенні різниця у теплоємностях компонента у кристалічному і розплавленому стані приймається незалежною від температури і дорівнює різниці теплоємностей кристала і розплаву при температурі плавлення компонента (що доступне для вимірів).

$$\ln \chi = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{C_p^{me} - C_p^{pid}}{R} \left(\ln \frac{T_m}{T} - \frac{T_m - T}{T} \right) \quad (6.2)$$

З урахуванням приблизних розрахунків за рівнянням Шредера частіше користуються рівнянням (6.1), маючи на увазі, що різниця в результатах розрахунків за рівнянням (6.2) незначна.

Н.К. Воскресенською були розраховані криві кристалізації за рівнянням Шредера евтектичних сольових систем вивчених експериментально, з метою визначення які з них близькі до ідеальних. Було виявлено три класи кривих розчинності.

Перший клас – розчинність підкоряється рівнянню, виведеному для ідеальних розчинів, що відповідає – коефіцієнт активності дорівнює одиниці, компоненти змішуються без виділення або поглинання тепла. Другий клас – крива розчинності проходить нижче кривої для ідеальних розчинів, тобто – коефіцієнт активності менше одиниці, якщо за стандартний стан прийнято стан чистої солі; змішування солей супроводжується виділенням тепла. Третій клас – крива розчинності проходить вище кривої для ідеальних розчинів, тобто коефіцієнт активності більше одиниці і компоненти змішуються з поглинанням тепла.

Виявилося, що до першого класу відносяться переважно системи зі спільним катіоном: NaCl – NaF, KCl – K₂CO₃, KCl – KF, NaNO₃ – NaBr.

Більшість систем, в яких утворюється евтектика не дають розплави, що відносяться до ідеальних розчинів.

7. Визначення вільної енергії і константи рівноваги реакції в ізобарних умовах

Для термодинамічних розрахунків хімічних процесів, що відбуваються за постійного тиску, найбільш часто користуються даними про зміну ентальпії, ентропії, теплоємності та енергії Гіббса. Саме за величиною зміни енергії Гіббса роблять висновок про можливість того чи іншого процесу у системі:

- якщо $\Delta G < 0$, то процес термодинамічно можливий;
- якщо $\Delta G > 0$, то процес термодинамічно не можливий;
- якщо $\Delta G = 0$, то система знаходиться у стані рівноваги.

Важливе значення має зміна теплоємності, тому що вона визначає вплив температури на ентальпію, ентропію речовин та на їх зміну у ході реакції. Величина теплоємності для речовин – учасників реакцій має температурну залежність. А ці дані відомі не для всіх речовин.

Для проведення термодинамічного аналізу взаємодії між компонентами розплаву використовують метод розрахунку зміни енергії Гіббса за рівнянням Тьомкіна-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c), \quad (7.1)$$

де ΔG_T^0 – зміна енергії Гіббса хімічної реакції при температурі T , Дж/моль;

ΔH_{298}^0 – зміна ентальпії реакції, Дж/моль;

ΔS_{298}^0 – зміна ентропії реакції, Дж/моль·К;

M_0, M_1, M_2 – коефіцієнти температурної залежності;

$\Delta a, \Delta b, \Delta c$ – алгебраїчні суми відповідних коефіцієнтів у рівнянні температурної залежності теплоємності речовин, що беруть участь у реакції.

При відсутності температурної залежності ΔC_p , припускаючи, що в досліджуваному температурному інтервалі $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_{p298}$,

з достатньою надійністю і точністю може бути використане рівняння Уліха:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_{298}^0 - T\Delta C_{p298}^0, \quad (7.2.)$$

де ΔG_T^0 – зміна енергії Гіббса;

ΔH_T^0 – зміна ентальпії при температурі процесу;

T – температура процесу;

ΔS_{298}^0 – зміна ентропії;

ΔC_{p298}^0 – зміна теплоємності.

Значення зміни ентальпії при температурі процесу знаходяться за таким рівнянням:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta C_p^0 \Delta T, \quad (7.3)$$

де, ΔH_{298}^0 – значення зміни ентальпії при стандартних умовах, ΔT – зміна температури $\Delta T = T_2 - T_1$, де $T_1 = 298$ °K; T_2 – температура процесу.

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298 \text{ продуктів}}^0 - \sum \Delta H_{298 \text{ вихідних речовин}}^0 \quad (7.4)$$

Значення стандартної ентропії та зміну теплоємності розраховують аналогічно:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \Delta S_{298 \text{ продуктів}}^0 - \sum \Delta S_{298 \text{ вихідних речовин}}^0 \quad (7.5)$$

$$\Delta C_p^0 = \sum C_{p \text{ продуктів}}^0 - \sum C_{p \text{ вихідних речовин}}^0 \quad (7.6)$$

Константу рівноваги хімічної реакції розраховуємо за рівнянням ізобари

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (7.7)$$

Воно встановлює залежність K_p від температури при сталому тиску. Рівняння ізобари можна проінтегрувати, якщо відома температурна залежність зміни ΔH_T^0 реакції, яка виражається рівнянням Кірхгофа:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H_T^0)}{\partial T} \right]_p = \Delta c_p, \quad (7.8)$$

де Δc_p – зміна теплоємності системи в результаті реакції.

Величину Δc_p розраховують за рівнянням:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}, \quad (7.9)$$

у якому Δa , Δb і $\Delta c'$ – алгебраїчні суми відповідних коефіцієнтів в аналогічних рівняннях теплоємностей усіх речовин, що беруть участь у реакції. Наприклад,

$$\Delta a = n \sum a_{\text{кінц.}} - n \sum a_{\text{вих.}}. \quad (7.10)$$

Точні розрахунки K_p за рівнянням ізобари можливі, якщо відомі ентальпія ΔH_T^0 і K_p при якійсь одній температурі.

Розрахунки проводять поетапно. Спочатку із закону Гесса обчислюють величину ΔH_{298}^0 реакції за стандартними значеннями теплот утворення ΔH_{298}^0 усіх сполук при 298 К. Потім, підставивши значення ΔH_{298}^0 для всієї реакції, а також значення коефіцієнтів Δa , Δb і $\Delta c'$ в рівняння Кірхгофа, одержують

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c' \cdot T^{-2} \quad (7.11)$$

Знаходять постійну інтегрування ΔH_0 . Значення ΔH_0 і відому K_p підставляють у рівняння ізобари:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{2,3RT} + \frac{\Delta a}{R} \lg T + \frac{\Delta b}{4,6R} T + \frac{\Delta c'}{4,6R} T^{-2} + I' \quad (7.12)$$

і визначають постійну I' . Рівняння по відношенню до ΔG_T^0 можна представити у вигляді

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - 2,3 \cdot \Delta a \cdot T \lg T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \Delta c' \cdot T^{-1} + IT, \quad (7.13)$$

де I – постійна інтегрування, яку визначають із рівняння:

$$I = -2,3RI$$

8. Фазовий аналіз потрійних і четверних систем

8.1. Аналіз простих потрійних систем.

Для зображення складу простих потрійних систем застосовують рівносторонній трикутник, у якому вершини відповідають вихідним компонентам, сторони – бінарним підсистемам, а будь-яка точка в середині трикутника відповідає складу суміші трьох компонентів. За способом Гіббса (1867 р.) за 100% приймають висоту трикутника і склад потрійної системи (певної точки всередині трикутника) визначають графічно, побудувавши перпендикуляри на сторони трикутника (рис.8.1). Процентний вміст кожного компонента можна визначити через відношення довжини перпендикуляра проведеного на протилежну сторону до довжини висоти трикутника. Наприклад, концентрацію речовини В у точці О знаходять за відношенням $\frac{K_2O}{BK_1}$ на

рис. 8.1. Сума довжин перпендикулярів для трьох компонентів дорівнює довжині висоти трикутника. Є дві важливі властивості концентраційного трикутника, які використовують при побудові діаграм: усі точки, що лежать на прямій паралельній стороні трикутника, відповідають постійному вмісту компонента протилежної вершини; усі точки, що лежать на прямій, яка проходить через вершину трикутника відповідають постійному відношенню концентрацій компонентів, розміщених по обидві сторони від цієї прямої.

За способом Розебома (1894 р.) за 100% приймається довжина сторони координатного концентраційного рівностороннього трикутника. Склад потрійної суміші, якому відповідає точка всередині трикутника, визначають провівши через точку прямі лінії паралельні сторонам трикутника. Ці прямі при перетинанні сторони трикутника дають відрізки пропорційні концентраціям компонентів

протилежних вершин. Наприклад, концентрація речовини А у точці О дорівнює відношенню $\frac{M_1C}{AC}$ (рис. 8.1). Спосіб Розебома може бути використаний і в координатній системі рівностороннього трикутника при розгляді перетинів у багатокомпонентних системах.

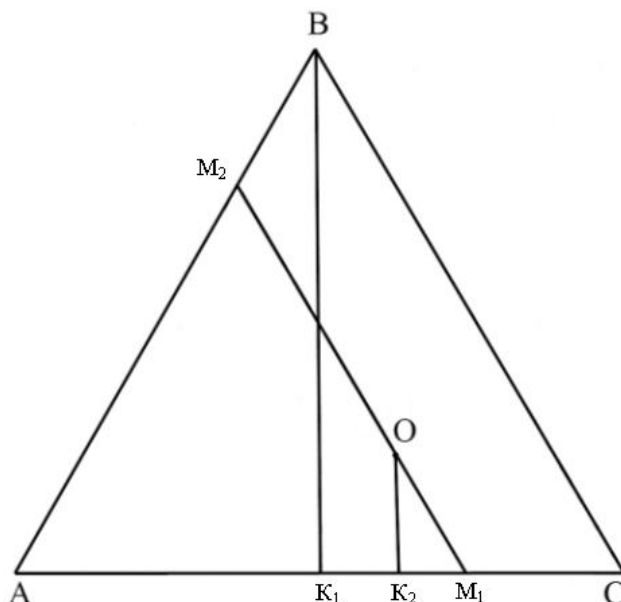


Рис. 8.1. Трикутник складу потрійної системи ABC

Діаграма плавкості потрійної системи в ізобарних умовах може бути відображена геометричною фігурою у тривимірному просторі. У основі фігури концентраційний трикутник, а третьому вимірі відображається зміна температури плавлення (рис. 8.2).

За допомогою перспективної проекції на площині можна уявити загальні закономірності взаємодії компонентів у потрійній системі, але складно відобразити кількісні залежності. Первинній кристалізації фаз відповідає поверхня ліквідус. Наприклад, первинній кристалізації компонента А відповідають точки поверхні $T_{(A)}e_1Ee_3$. Моноваріантні лінії e_1E , e_2E , e_3E відповідають одночасній кристалізації двох кристалічних фаз. Потрійна точка Е відповідає рівновазі трьох твердих фаз і рідкої (не враховуючи газоподібну фазу для конденсованого стану).

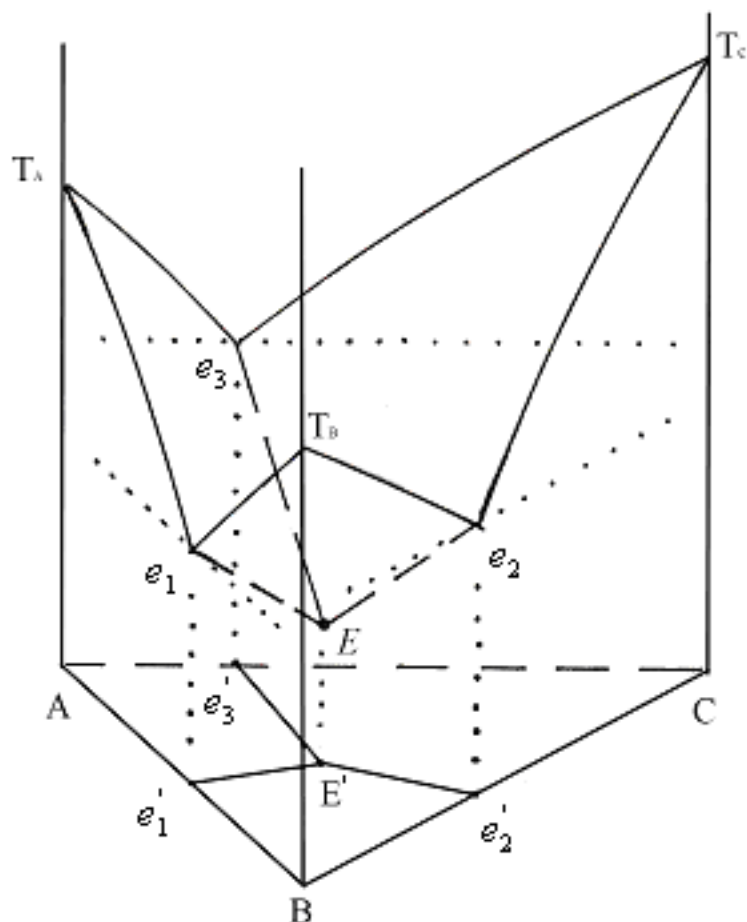


Рис. 8.2. Перспективна проекція діаграми плавкості простої потрійної системи ABC: e_1 , e_2 , e_3 – подвійні евтектики; e'_1 , e'_2 , e'_3 – проекції подвійних евтектик на площину трикутника складу; E – потрійна евтектика; E' – проекція потрійної евтектики; T_A , T_B , T_C – температури плавлення компонентів A, B, C

Кількісні залежності зручно з'ясувати на ортогональній проекції діаграми плавкості потрійної системи на площину (рис. 8.3).

Для побудови зображення поверхні ліувідус на ортогональній проекції діаграми плавкості потрійної системи експериментально досліджують політермічні розрізи. Кількість і напрямки розташування розрізів на трикутнику складу визначають при плануванні досліджень, ставлячи за мету отримання інформації щодо розташування потрійних точок, моноваріантних ліній, полів первинної кристалізації фаз та ізотерм.

На трикутник складу переносять усі суттєві елементи (евтектики, дистектики) подвійних підсистем (на сторони

трикутника), розташування моноваріантних ліній, полів первинної кристалізації вихідних речовин і сполук, які утворюються у потрібній системі, склад потрібної евтектики, а також наносять ізотерми, за якими можна визначити температуру початку кристалізації будь-якої точки на діаграмі потрібної системи.

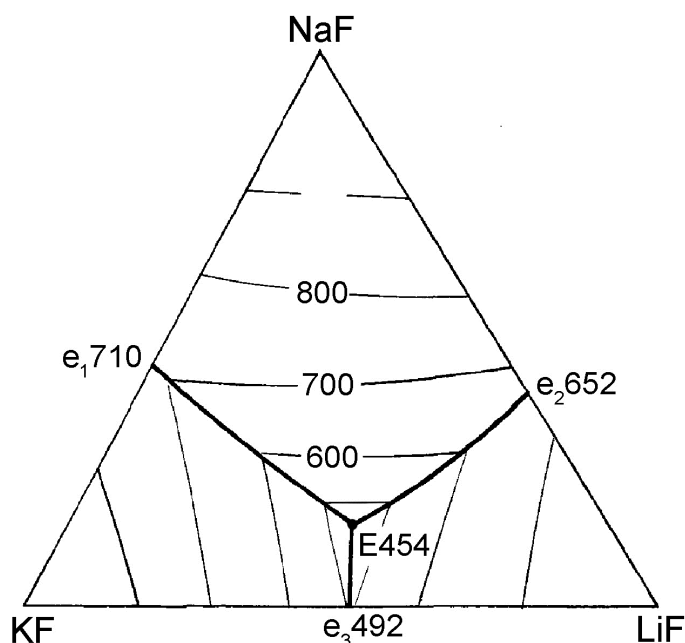


Рис. 8.3. Ортогональна проекція діаграми плавкості простої потрібної системи

8.2. Аналіз потрібних взаємних систем

Для зображення складу систем з чотирьох солей між якими можливий йонний обмін Єнеке запропонував застосувати квадрат (рис. 8.4). Сторони квадрата і дві діагоналі відображають усі можливі варіанти попарної взаємодії вихідних солей. Причому одна з діагоналей, на якій відсутній йонний обмін вважається стабільною, а інша, на якій має місце утворення третьої солі внаслідок йонного обміну, вважається нестабільною (рис. 8.4). Нестабільна діагональ перетинає поле первинної кристалізації утворення сполуки (NaCl на рис. 8.4).

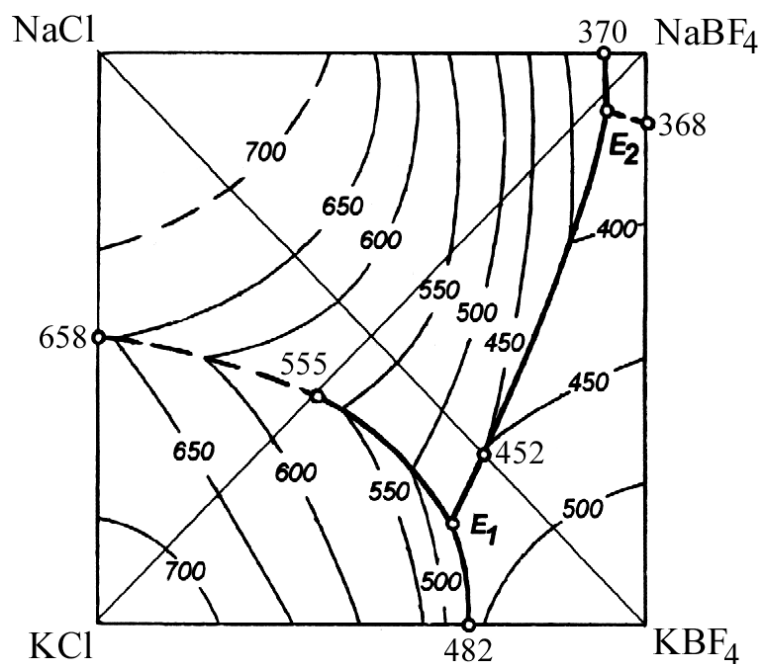


Рис. 8.4. Діаграма плавкості потрійної системи $K^+, Na^+ \parallel BF_4^-, Cl^-$ (Діагональ $NaCl - KBF_4$ – стабільна, $KCl - NaBF_4$ – нестабільна)

Напрямок йонного обміну у потрійній системі може бути обрахований за термодинамічними даними енергій (Гіббса) утворення вихідних речовин і продуктів реакції

$$\Delta G_{\text{реак.}} = \sum \Delta G_{\text{п.р.}} - \sum \Delta G_{\text{в.р.}}$$

Тобто, напрямок йонного обміну у потрійній взаємній системі може бути визначений двома незалежними методами. За експериментальними даними термічного фазового аналізу і за допомогою розрахунків з використанням ΔG , ΔH , ΔS реакції.

8.3. Аналіз чотирьохкомпонентної систем

Для чотирьохкомпонентних систем загальноприйнятим методом зображення складу є метод тетраедра запропонований Розебомом. Вершини тетраедра відповідають чистим компонентам, ребра – подвійним, грані – потрійним підсистемам, що входять до складу четверної. Точки всередині тетраедра відповідають сумішам чотирьох компонентів, кожна з них визначається перетинанням трьох площин.

Для зображення тетраедра складу найчастіше застосовують перспективні і ортогональні проекції (рис. 8.5, 8.6).

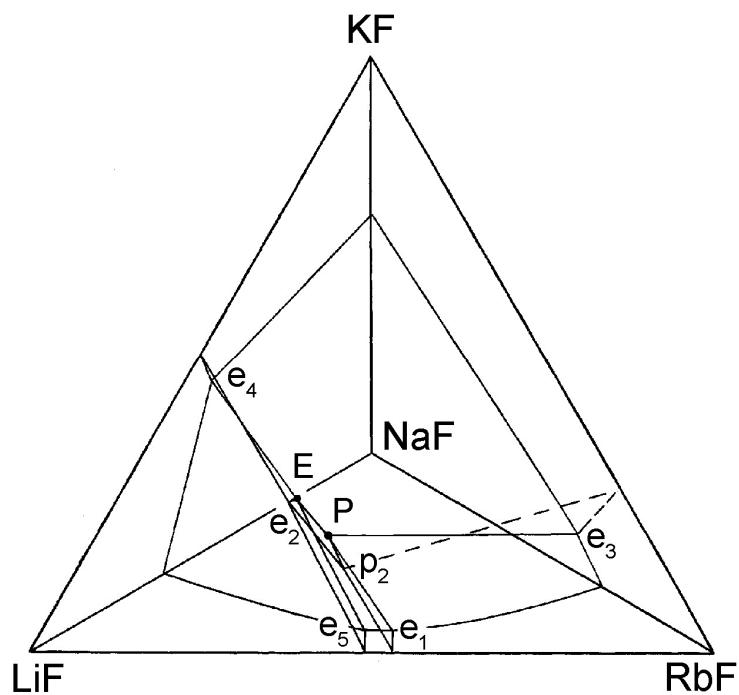


Рис. 8.5. а) ортогональна проекція тетраедра складу системи $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ | \text{F}^-$ з вершини NaF. (В цій системі має місце утворення хімічної сполуки $\text{LiF} \cdot \text{RbF}$).

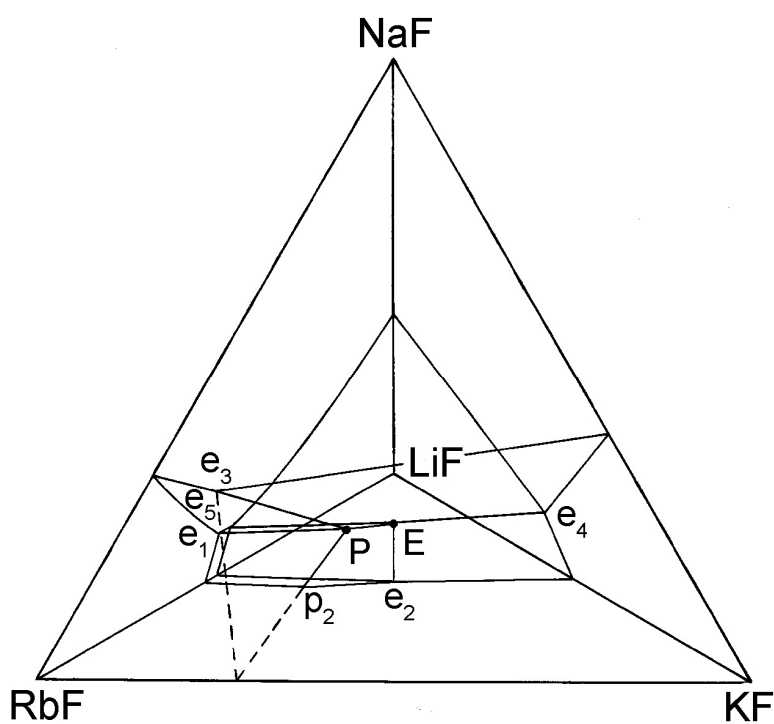


Рис. 8.5. в) ортогональна проекція тетраедра складу системи $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ | \text{F}^-$ з вершини LiF

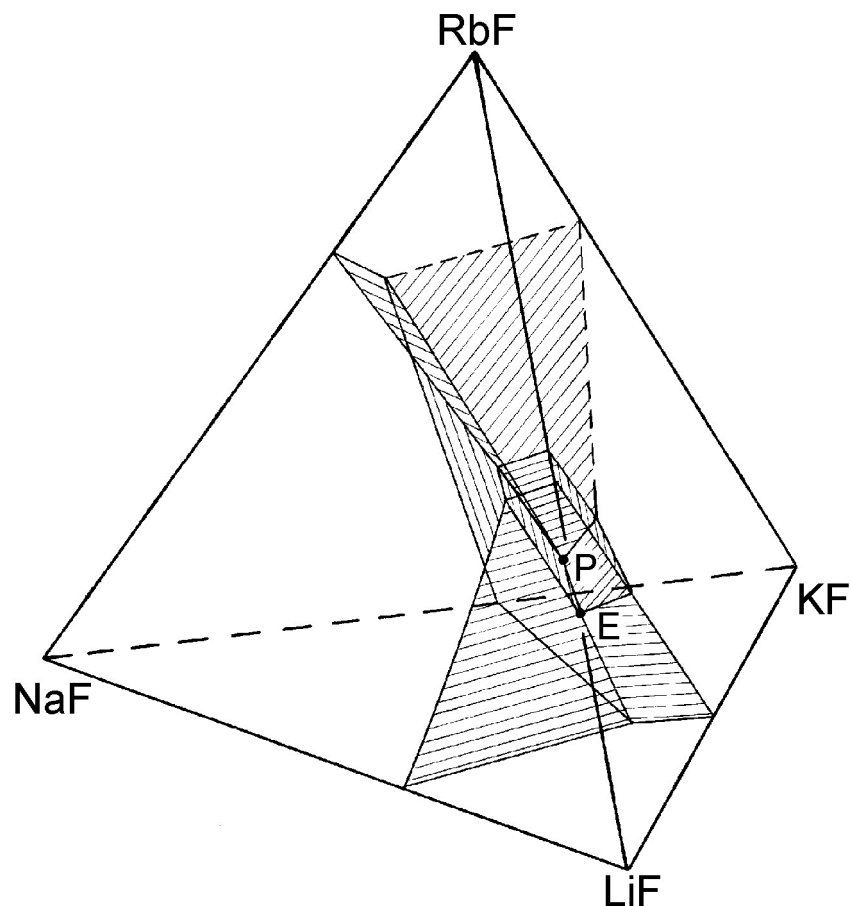


Рис. 8.6. Перспективна проекція діаграми плавкості системи $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ | \text{F}^-$.

Для кількісних побудов найбільше застосовані ортогональні проекції, в яких одну з граней тетраедра суміщають з площиною креслення, а протилежна (четверта) вершина проектується у центр цієї грані. Побудова ортогональної проекції точки розташованої всередині тетраедра на його грань проводиться за способом Розебома. Відкладають відсотковий вміст компонентів, що лежать у вершинах цієї грані, але вміст кожного з цих трьох компонентів збільшують на одну третину відсоткового вмісту того компонента, якому відповідає вершина тетраедра, протилежна цій грані. За двома проекціями на різні грані тетраедра можна знайти склад неваріантних точок і визначити розташування в тетраедрі складу інших елементів діаграми. Ортогональна проекція відображає взаємовідношення елементів діаграми.

Експериментальне вивчення діаграми плавкості четверної системи здійснюється шляхом побудови діаграм потрійних підсистем, які складають поверхню тетраедра складу (рис. 8.7). Характер взаємодії та фазові рівноваги при кристалізації розплавлених сумішей чотирьох компонентів з'ясовують шляхом дослідження діаграм плавкості внутрішніх перетинів об'єму тетраедра (рис. 8.8). Експериментальне дослідження плавкості внутрішніх перетинів тетраедра здійснюють методами термічного фазового аналізу кількох розрізів, аналогічно дослідженню простих потрійних систем. Напрямок і розташування розрізів на трикутнику складу планують таким чином, щоб отримати максимальну інформацію про хімічний склад псевдопотрійних точок та поширення певних фазових полів.

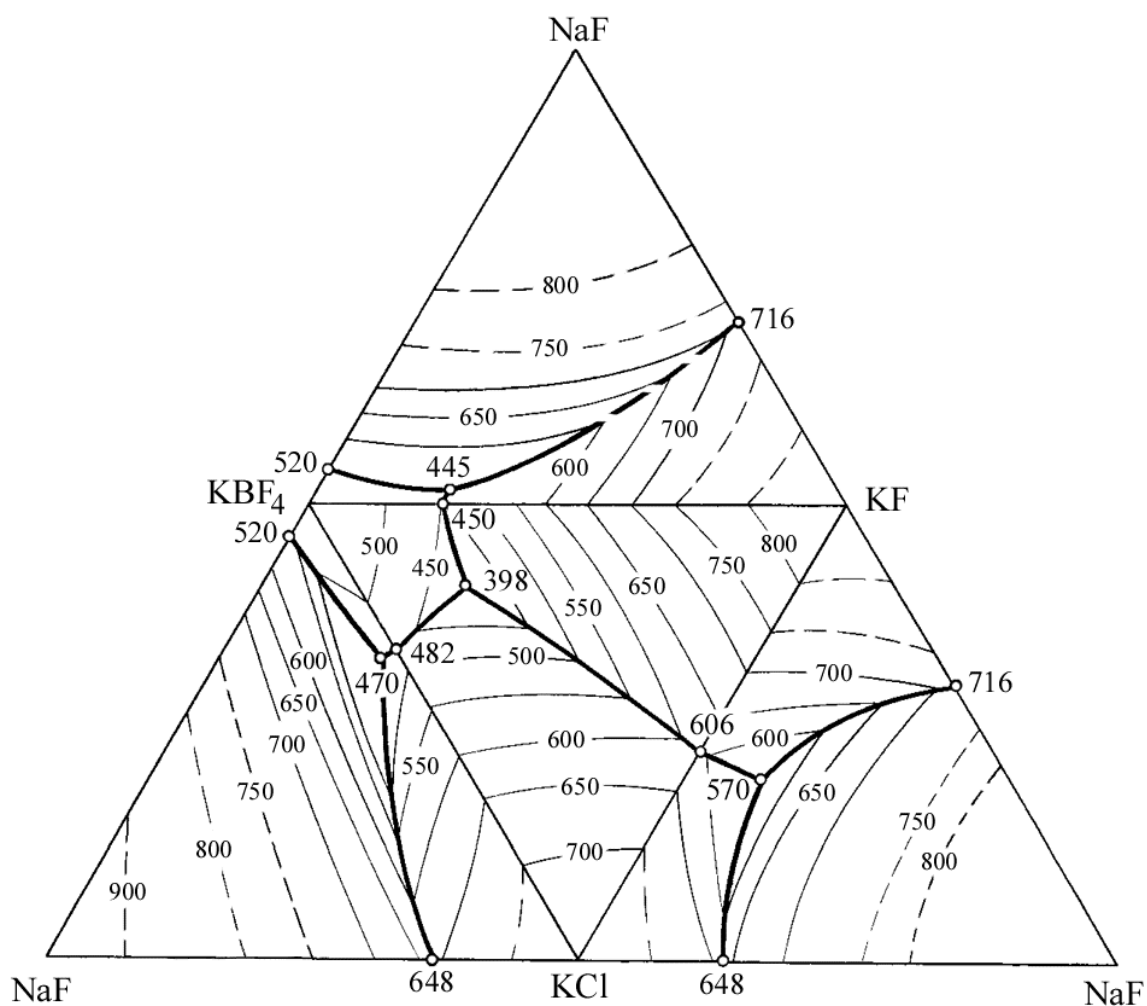


Рис. 8.7. Розгортка поверхні тетраедру складу четверної системи $\text{KBF}_4 - \text{KCl} - \text{KF} - \text{NaF}$

Для того щоб знайти склад четверної точки, тобто вміст у ній усіх чотирьох компонентів, наприклад, четверної евтектики, необхідно визначити її розташування в об'ємі тривимірної фігури – тетраедра. Четверні точки є результатом злиття чотирьох моноваріантних ліній, які є результатом, у свою чергу, перетинання площин у тетраедрі складу четверної системи, що відповідають диваріантним фазовим рівновагам.

Псевдопотрійні точки на діаграмах плавкості внутрішніх перетинів тетраедра відповідають якраз ділянкам моноваріантних ліній в чотирьохкомпонентній системі (точки E' , P' , E_1' , E_2' на рис. 8.8 а, рис. 8.8 б). Координати (склад) цих точок переносять на ортогональні проекції тетраедра складу і визначають місце перетинання моноваріантних ліній у тетраедрі складу.

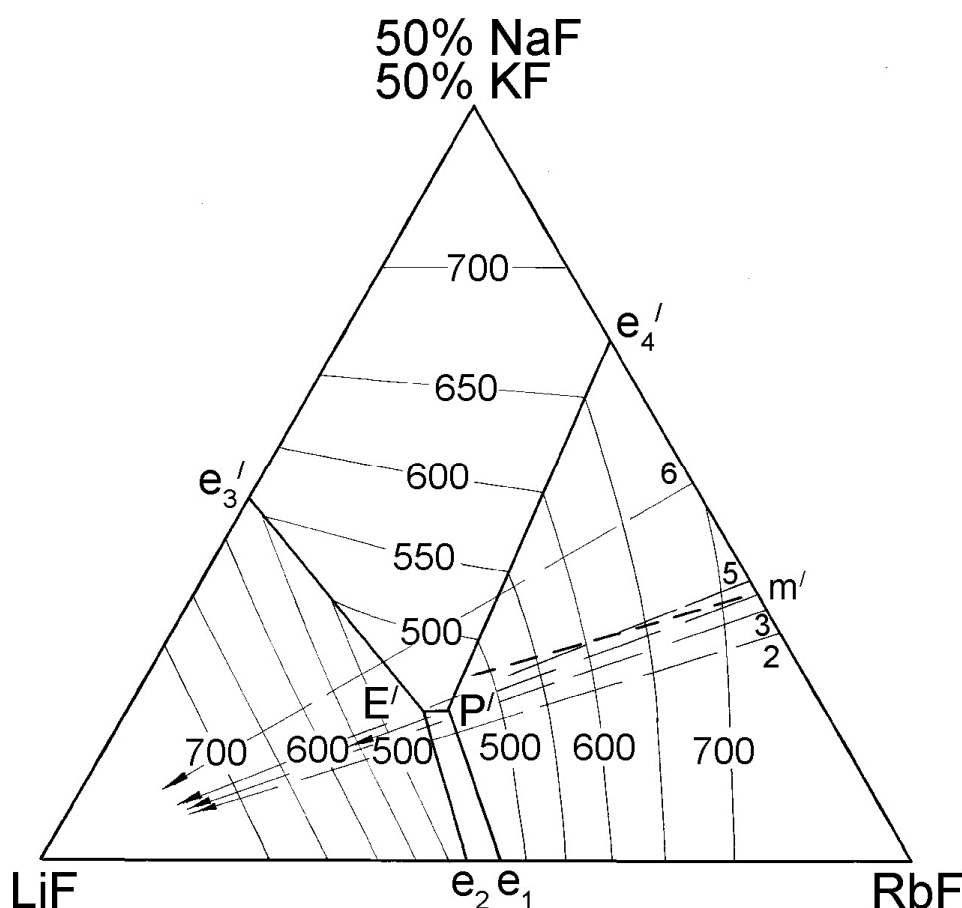


Рис. 8.8. а) Діаграма плавкості перетину I

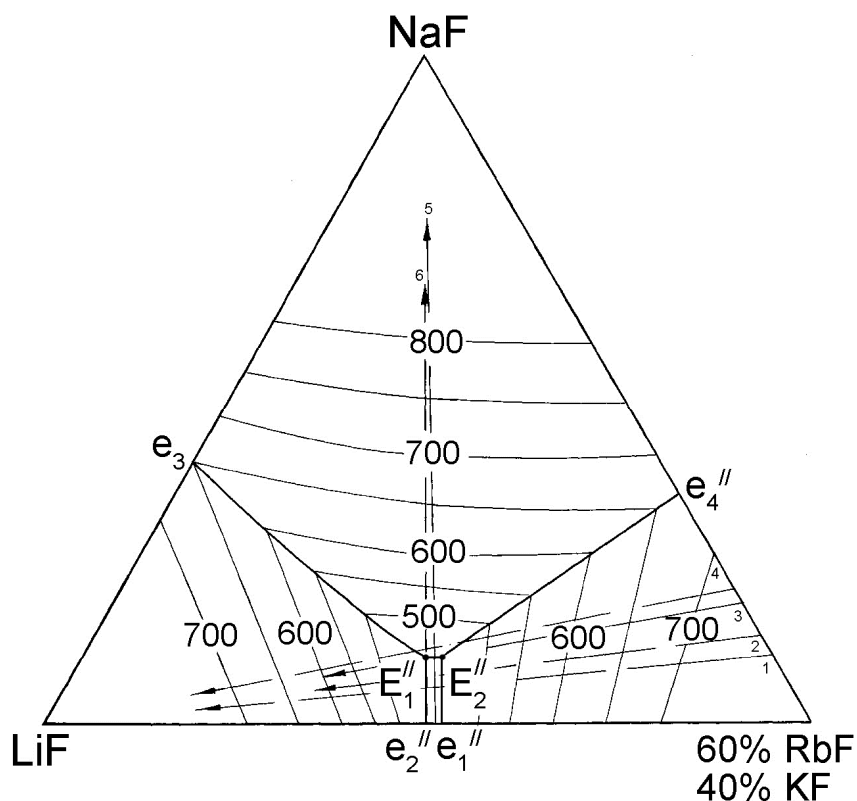


Рис. 8.8. б) Діаграма плавкості перетину II

Перетини планують до вивчення, обираючи їх розташування в тетраедрі складу, з метою отримання максимальної інформації про розташування четверних точок і напрямків моноваріантних ліній.

Для зображення повної діаграми плавкості четверної системи з позначенням температури плавлення усіх сумішей необхідна чотиривимірна фігура, зображення якої на площині ускладнене. Тому на проекціях тетраедру складу позначають лише нонваріантні точки, моноваріантні і диваріантні лінії та об'єми первинної кристалізації фаз (рис. 8.5, 8.6). Залежність температури плавлення від складу можна спостерігати на ортогональних проекціях діаграм плавкості внутрішніх перетинів тетраедра складу рис. 8.8.

8.4. Аналіз четверних взаємних систем

Для зображення складу сольових систем, що складаються з шести солей, між якими можливий йонний обмін використовують правильну призму (рис. 8.9).

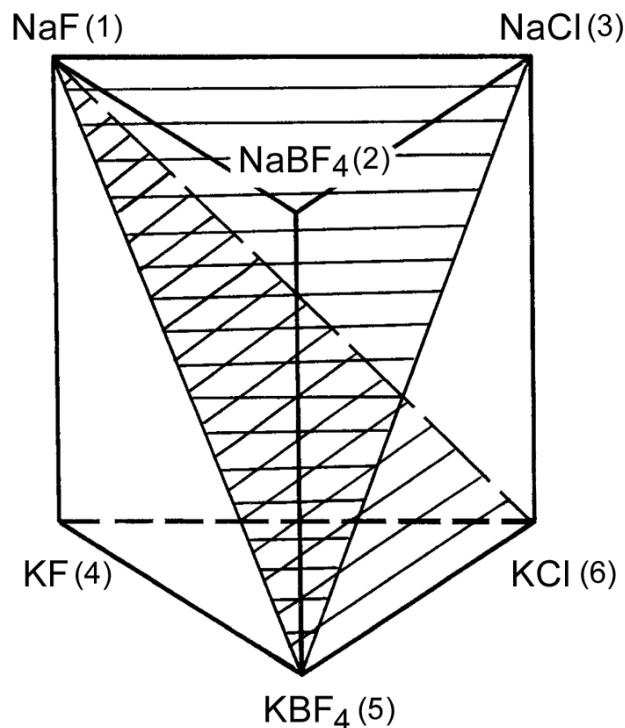


Рис. 8.9. Розташування стабільних перетинів у призмі складу четверної взаємної системи $K^+, Na^+ \parallel BF_4^-, Cl^-, F^-$

Вивчення взаємодії солей у такій системі починають з побудови діаграми плавкості підсистем, що складають поверхню призми складу. Це дев'ять подвійних підсистем, дві прості потрійні системи і три потрійних взаємних систем (рис. 8.10).

Другим етапом вивчення взаємодії солей є тетраедрація призми складу, визначення стабільних перетинів і виділення трьох «тетраедрів» (а точніше трьох чотиригранників) у призмі (рис. 8.9). «Тетраедри» складу вивчають окремо методом термічного фазового аналізу або розрахунковими методами. Отримують діаграму на основі призми складу в якій визначено розташування нонваріантних точок моноваріантних ліній та інших елементів діаграми.

У випадках складної взаємодії компонентів у четверній взаємній системі результати фізико-хімічного аналізу зображають частинами (рис. 8.11) виокремлюючи об'єми первинної кристалізації фаз. На рис. 8.11 наведений такий приклад зображення розташування у четверній взаємній системі полів, а точніше об'ємів фаз, що кристалізуються у стабільних «тетраедрах». Показаний взаємозв'язок

подвійних, потрійних і четверних нонваріантних точок, які з'єднані моноваріантними лініями. Наприклад у «тетраедрі» $\text{KBF}_4 - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ четверна евтектика E_{1356} отримана при перетинанні чотирьох моноваріантних ліній $e_{135}E_{1356}$, $e_{136}E_{1356}$, $e_{356}E_{1356}$, $e_{156}E_{1356}$, які з'єднують її на діаграмі з потрійними евтектичними точками.

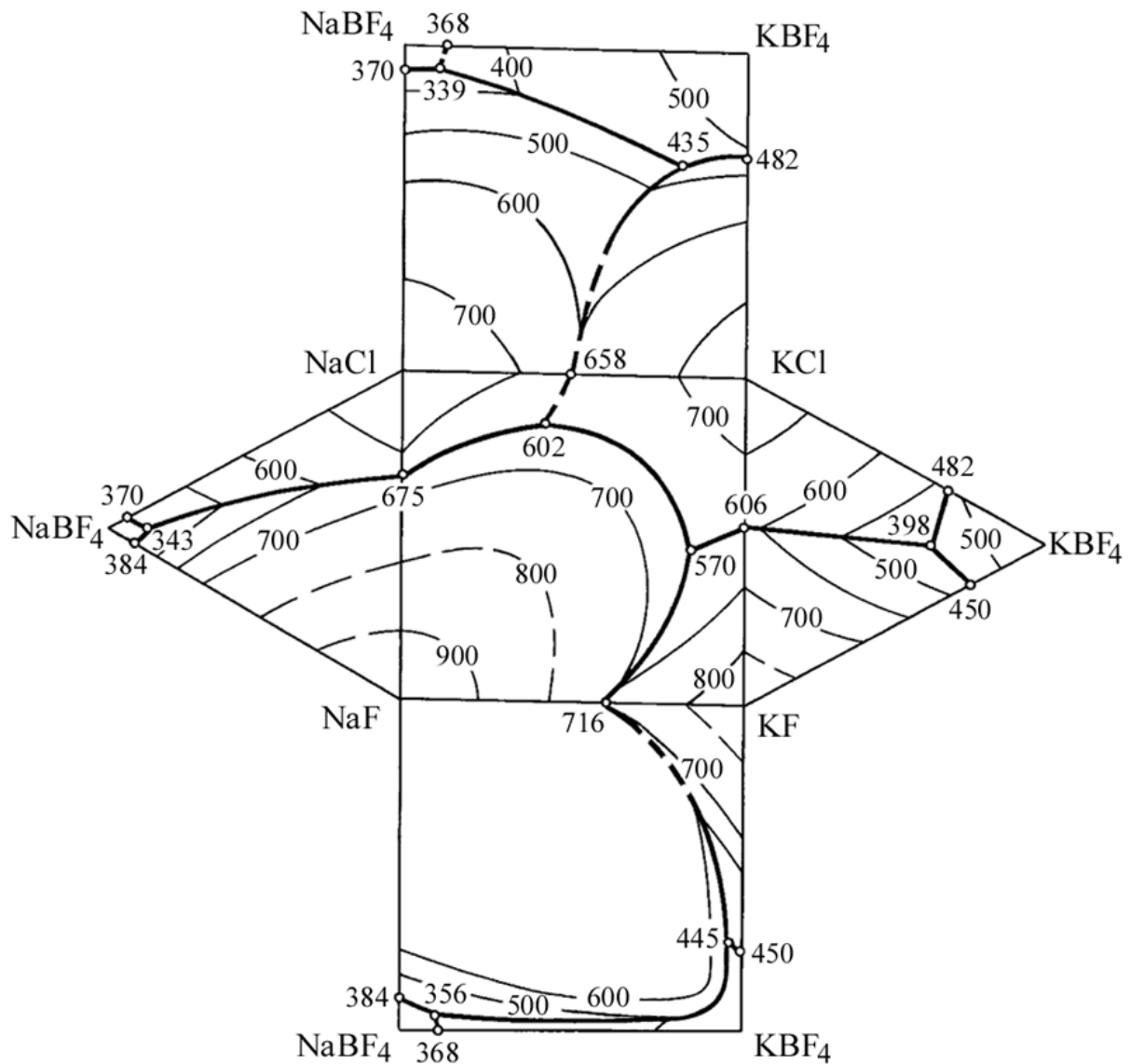


Рис. 8.10. Розгортка призми складу четверної взаємної системи K^+ , $\text{Na}^+ \parallel \text{BF}_4^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$.

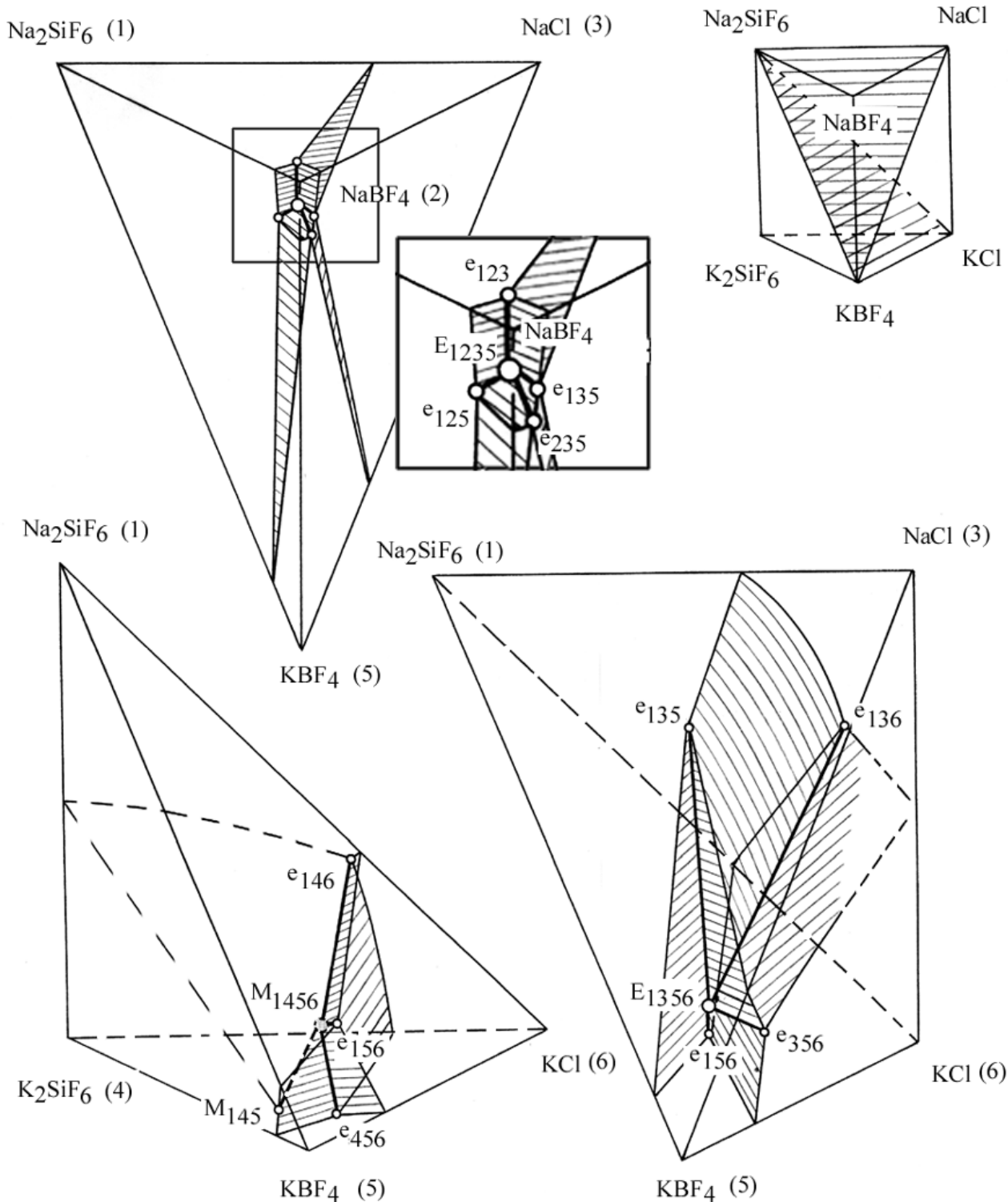


Рис. 8.11. Взаємне розташування потрійних та четверних нонваріантних точок у стабільних тетраедрах четверної взаємної системи K^+ , $Na^+||BF_4^-$, Cl^- , SiF_6^{2-} .

Загальне уявлення про розташування у четверній взаємній системі евтектичних точок різного порядку, їх спорідненість за складом твердих рівноважних фаз, можна отримати з перспективної проекції призми складу, на якій нанесені основні елементи діаграми

плавкості четверної взаємної системи (рис. 8.12). Так, в системі $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$ має місце утворення трьох четверних евтектик: E_{1235} , E_{1356} , E_{1456} , взаємне розташування яких відображено на проекції призми складу.

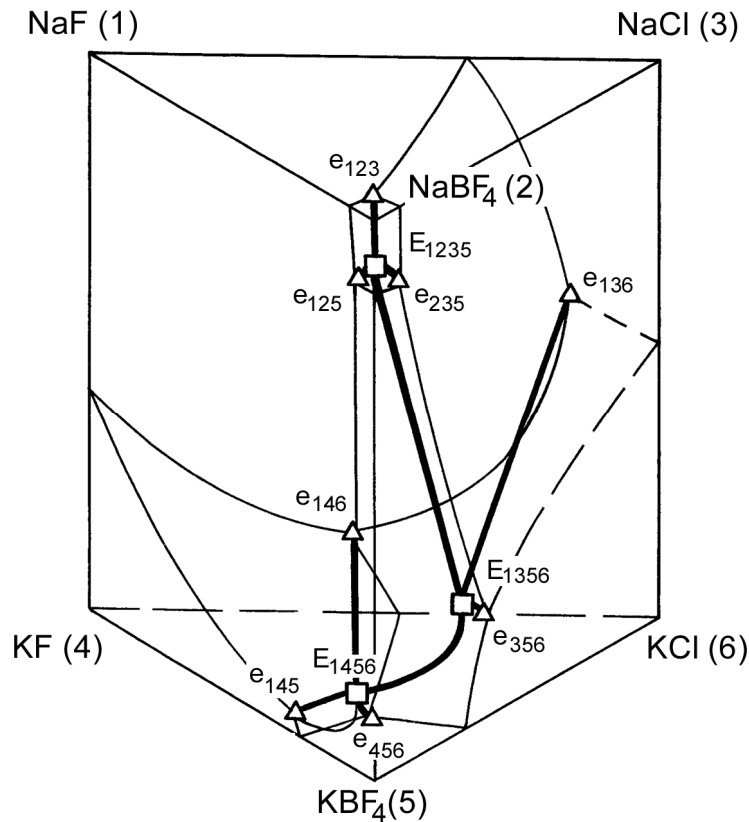


Рис. 8.12. Взаємозв'язок четверних, потрійних і бінарних евтектик у призмі складу четверної взаємної системи $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, F^-$.

Для надання більш повної характеристики особливих точок (елементів) діаграм плавкості багатокомпонентних систем додаються таблиці, в яких відображається хімічний склад евтектичних точок, температура плавлення та фазовий склад твердих фаз, що знаходяться у рівновазі з розплавом при евтектичній кристалізації (табл. 8.1).

Таблиця 8.1

**Характеристика четверних нонваріантних точок у
тетраедрах складу системи $K^+, Na^+ \parallel BF_4^-, Cl^-, F^-$**

Позначення точки на рис. 8.12	$T_{кр.},$ $^{\circ}C$	Склад, мол. %						Рівноважні тверді фази
		KBF_4	$NaBF_4$	$NaCl$	NaF	KCl	KF	
E_{1235}	330	10,3	78,5	4,9	6,3	—	—	$NaCl, NaF$ Тверді розчини на основі KBF_4 – $NaBF_4$
E_{1456}	434	63,2	—	17,2	3,0	16,6	—	$KBF_4, KCl,$ $NaCl, NaF$
E_{1356}	389	61,4	—	—	2,5	17,1	19,0	$KBF_4, KF,$ KCl, NaF

Приклади діаграм багатокомпонентних систем наведені за результатами досліджень, проведених в лабораторії фізико-хімічного аналізу Сумського державного педагогічного університету імені А. С. Макаренка.

9. Деякі методи визначення евтектичного складу

На сьогодні в науковій літературі описано значну кількість методик розрахунку різних елементів діаграм плавкості багатокомпонентних систем. Запобігаючи перевантаженню даної роботи, розгляд методів розрахунку елементів діаграм плавкості багатокомпонентних систем обмежуємо тими, що використовуємо мінімальну кількість вихідних даних, а саме температуру і склад низькоплавких сумішей підсистем нижчого порядку.

Успішну спробу пошуку такого методу розрахунку евтектик багатокомпонентних систем було здійснено Б. Е. Воловиком, який запропонував графічний спосіб визначення евтектик і перитектик. Автор спирався на встановлене Е. Кордесом (1926 р.) емпіричне відношення між температурою плавлення компонентів і складом евтектики бінарної системи.

Для визначення складу потрійної евтектики необхідно знати її температуру, а також температури і склад бінарних евтектик. Температури виражені у шкалі абсолютних температур Кельвіна. Температуру потрійної евтектики знаходять експериментально за допомогою термічного аналізу одного сплаву, який знаходиться у трикутнику, утвореному бінарними евтектиками $e_{12} - e_{23} - e_{13}$ (рис. 9.1). На сторонах цього трикутника відкладають зниження температури плавлення в потрійній системі відносно кожної з бінарних систем. Перетинання ліній $e_{12}K_3$, $e_{13}K_2$, $e_{23}K_1$ дає розташування потрійної евтектики в координатному трикутнику $A_1A_2A_3$. Автор рекомендує цей метод для визначення складу четверних, п'ятірних та інших багатокомпонентних евтектик. Але зі зростанням вимірності фігур, що відображають склад системи, зростає кількість проміжних побудов. Враховуючи складність

графічного зображення багатовимірних фігур на площині креслення, практичне використання цього методу проблематичне.

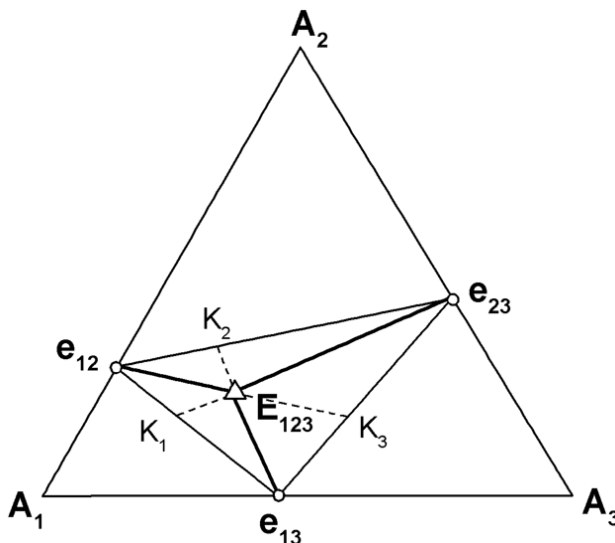


Рис. 9.1. Координатний трикутник потрійної системи

9.1. Розрахунок складу евтектики у простій потрійній системі

Розглянемо детальніше діаграму плавкості потрійної системи. Всі евтектичні точки розташовані в координатному трикутнику $A_1A_2A_3$ (рис. 9.1). Але положення потрійної евтектичної точки E_{123} можна виразити через координати трьох бінарних точок (e_{12} , e_{23} , e_{13}). Іншими словами, склад потрійної евтектики дорівнює сумі складів бінарних евтектик узятих у певних співвідношеннях.

Введемо такі позначення:

- 1, 2, 3 – номери компонентів потрійної системи;
- x_1 , x_2 , x_3 – концентрації відповідних компонентів у потрійній евтектиці;
- T_E – температура плавлення потрійної евтектики в градусах Кельвіна;
- T_{12} і $(C_1' + C_2')$ – температура плавлення і склад бінарної евтектики утвореної першим і другим компонентами;
- C_1' – концентрація першого, C_2' – концентрація другого компонентів;

– T_{23} і $(C_2^{//} + C_3^{//})$ – те ж для евтектики утвореної другим і третім компонентами;

– T_{13} і $(C_1^{///} + C_3^{///})$ – те ж для евтектики утвореної першим і третім компонентами.

Посилаючись на те, що властивості діаграм плавкості мають загальний характер, незалежно від кількості компонентів, приймаємо, що так як і для бінарних, для багатокомпонентних евтектик справедлива зворотна залежність складу від температури плавлення нижчих евтектик. Це підтверджує досвід термічного фазового аналізу. Дійсно, багатокомпонентна евтектика на діаграмі плавкості розташована ближче до більш низькоплавкої з нижчих евтектик. Тобто, склад останньої найбільш наближений до багатокомпонентної евтектики. Це означає, також, що чим менша температура плавлення нижчої евтектики, тим більша частка цієї евтектики в багатокомпонентній евтектиці. Частка участі нижчої евтектики у вищій зворотно пропорційна відповідним величинам відносного зниження евтектичних температур. Водночас, для спрощення записів введено температурні коефіцієнти: K_{12} , K_{23} , K_{13} , які відповідають:

$$\frac{T_{12} - T_E}{T_{12}} = \frac{1}{K_{12}}; \quad \frac{T_{23} - T_E}{T_{23}} = \frac{1}{K_{23}}; \quad \frac{T_{13} - T_E}{T_{13}} = \frac{1}{K_{13}}.$$

Розділивши склад нижчої бінарної евтектики на відповідні їм величини відносного зниження евтектичних температур, отримаємо певні частки бінарних евтектик, що беруть участь в утворенні потрібної евтектики. Ці частки містять концентрації кожного компонента, виражені в координатах трикутника $A_1A_2A_3$:

– $K_{12} (C_1^{/} + C_2^{/})$ – частка бінарної евтектики e_{12} у складі потрібної евтектики E_{123} ;

– $K_{23} (C_2^{//} + C_3^{//})$ – частка бінарної евтектики e_{23} у складі потрібної евтектики E_{123} ;

– $K_{13} (C_1''' + C_3''')$ – частка бінарної евтектики e_{13} у складі потрійної евтектики E_{123} .

Сума цих часток дорівнює одиниці (або 100%), відповідно до з властивостей координатного трикутника складу Гіббса-Розебома:

$$K_{12} (C_1' + C_2') + K_{23} (C_2'' + C_3'') + K_{13} (C_1''' + C_3''') = 1.$$

Звідси можемо знайти мольну концентрацію будь-якого компонента в потрійній системі. Наприклад, концентрація x_1 компонента A_1 буде дорівнювати відношенню частки концентрацій його в нижчих евтектиках, що взяли участь в утворенні складу потрійної евтектики, до підсумку часток усіх компонентів у складі потрійної евтектики:

$$x_1 = \frac{K_{12}C_1' + K_{13}C_1'''}{K_{12}(C_1' + C_2') + K_{23}(C_2'' + C_3'') + K_{13}(C_1''' + C_3''')}.$$

Після спрощення (бо у дужках сума концентрацій дорівнює одиниці) отримуємо:

$$x_1 = \frac{K_{12}C_1' + K_{13}C_1'''}{K_{12} + K_{23} + K_{13}}.$$

Якщо позначимо $K_{12} + K_{23} + K_{13} = \Sigma K$, тоді:

$$x_1 = (K_{12}C_1' + K_{13}C_1''') \frac{1}{\Sigma K}; \quad (9.1)$$

Аналогічно отримуємо вирази для концентрації компонентів A_2 і A_3

$$x_2 = (K_{23}C_2'' + K_{12}C_2') \frac{1}{\Sigma K}; \quad (9.2)$$

$$x_3 = (K_{23}C_3'' + K_{13}C_3''') \frac{1}{\Sigma K}; \quad (9.3)$$

Таким чином, за формулами 9.1 – 9.3 визначаємо вміст компонентів A_1, A_2, A_3 в потрійній евтектиці.

Порівняння розрахованих за даною методикою складів потрійних евтектик для кількох реальних потрійних сольових систем з експериментальними даними отриманими іншими авторами було проведено нами раніше і дало позитивні висновки щодо практичного застосування запропонованої нами методики.

9.2. Визначення складу четверної евтектики

Аналогічні міркування справедливі для чотирьохкомпонентних систем. Склад чотирьохкомпонентної системи зображаємо за допомогою тетраедра (рис. 9.2). Для визначення концентрації компонентів у четверній евтектиці вводяться такі позначення для чотирьохкомпонентної системи $A_1A_2A_3A_4$:

– T_{123} і $(C_1' + C_2' + C_3')$ – температура (Кельвіна) і склад потрійної евтектики (e_{123}), утвореної першим, другим і третім компонентами, де C_1' , C_2' , C_3' – концентрації першого, другого і третього компонентів;

– T_{234} і $(C_2'' + C_3'' + C_4'')$ – те ж для потрійної евтектики e_{234} ;

– T_{134} і $(C_1''' + C_3''' + C_4''')$ – те ж для потрійної евтектики e_{134} ;

– T_{124} і $(C_1'''' + C_2'''' + C_4''')$ – те ж для потрійної евтектики e_{124} ;

– T_E і x_1, x_2, x_3, x_4 – температура плавлення і концентрації першого, другого, третього, четвертого компонентів у четверній евтектиці.

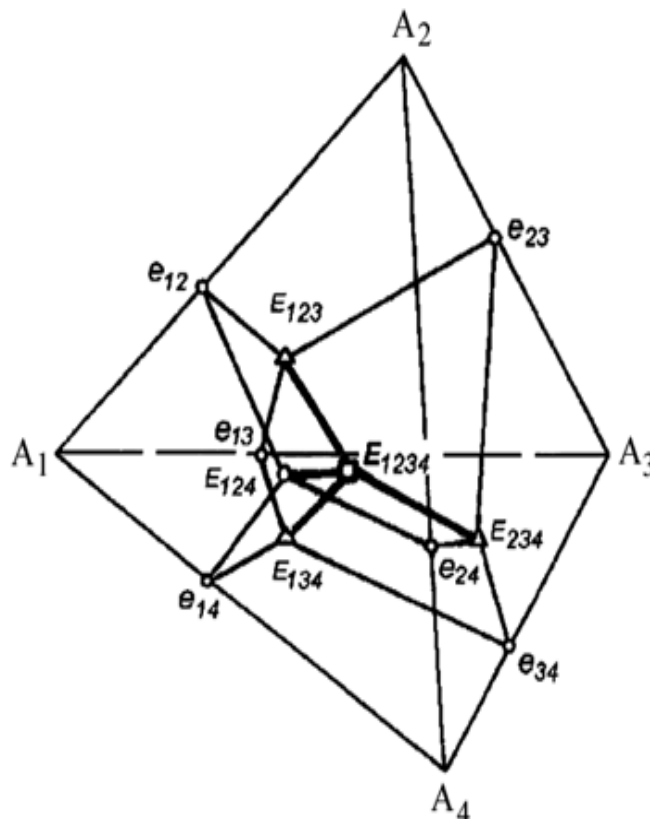


Рис. 9.2. Тетраедр складу чотирьохкомпонентної системи

Відносні зниження температури плавлення четверної евтектики, порівняно з кожною з чотирьох потрійних евтектик дорівнюють:

$$\frac{T_{123} - T_E}{T_{123}}; \frac{T_{234} - T_E}{T_{234}}; \frac{T_{134} - T_E}{T_{134}}; \frac{T_{124} - T_E}{T_{124}}.$$

Температурні коефіцієнти – величини зворотні відносним зниженням температури плавлення багатоконпонентної евтектики порівняно з нижчою:

$$\frac{1}{K_{123}} = \frac{T_{123} - T_E}{T_{123}}; \quad \frac{1}{K_{234}} = \frac{T_{234} - T_E}{T_{234}}; \quad \frac{1}{K_{134}} = \frac{T_{134} - T_E}{T_{134}}; \quad \frac{1}{K_{124}} = \frac{T_{124} - T_E}{T_{124}}.$$

Розділивши склади потрійних евтектик на відповідні їм величини відносного зниження евтектичних температур, отримаємо певні частки потрійних евтектик, що беруть участь в утворенні четверної евтектики. Ці частки містять концентрації кожного компонента виражені у координатах чотиригранника $A_1A_2A_3A_4$:

- $K_{123}(C_1' + C_2' + C_3')$; $K_{234}(C_2'' + C_3'' + C_4'')$;
- $K_{134}(C_1''' + C_3''' + C_4''')$; $K_{124}(C_1'''' + C_2'''' + C_4'''')$.

Сума цих часток дорівнює одиниці (або 100 %).

Якщо позначимо $K_{123} + K_{234} + K_{134} + K_{124} = \Sigma K$, тоді отримуємо такі рівняння для визначення концентрацій компонентів у четверній евтектиці:

$$x_1 = (K_{123}C_1' + K_{124}C_1'''' + K_{134}C_1''') \frac{1}{\Sigma K} \quad (9.4)$$

$$x_2 = (K_{123}C_2' + K_{124}C_2'''' + K_{234}C_2'') \frac{1}{\Sigma K}; \quad (9.5)$$

$$x_3 = (K_{123}C_3' + K_{134}C_3''' + K_{234}C_3'') \frac{1}{\Sigma K}; \quad (9.6)$$

$$x_4 = (K_{124}C_4'''' + K_{134}C_4''' + K_{234}C_4'') \frac{1}{\Sigma K}. \quad (9.7)$$

Таким чином, за формулами 9.4 – 9.7 визначаємо вміст компонентів A_1, A_2, A_3, A_4 у четверній евтектиці простої чотирьохкомпонентної системи.

Для визначення складу четверної евтектики достатньо знайти за формулами концентрації лише трьох компонентів, тому що $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$.

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка

Кафедра хімії та методики навчання хімії

ХІМІЯ ЙОННИХ РОЗПЛАВІВ

ПРОГРАМА
навчальної дисципліни

підготовки магістрів
спеціальності 8.04010101 Хімія*

Суми - 2013

РОЗРОБЛЕНО ТА ВНЕСЕНО Сумським державним педагогічним
університетом імені А.С. Макаренка

РОЗРОБНИКИ ПРОГРАМИ: к.х.н., доцент, професор кафедри хімії
та методики навчання хімії СумДПУ ім. А.С. Макаренка БУГАЄНКО
Валерій Васильович

Обговорено та рекомендовано до затвердження на засіданні вченої
ради СумДПУ ім. А.С.Макаренка
«25» листопада 2013 року, протокол №5

ВСТУП

Програма вивчення вибіркової навчальної дисципліни «Хімія йонних розплавів» складена відповідно до освітньо-професійної програми підготовки магістрів спеціальності 8.04010101 Хімія*.

Предметом вивчення навчальної дисципліни є будова та властивості йонних розчинів.

Міждисциплінарні зв'язки: неорганічна хімія, фізична хімія, матеріалознавство.

Програма навчальної дисципліни складається з таких змістових модулів:

1. Загальна характеристика та будова йонних розплавів

2. Фізико-хімічні властивості йонних розплавів.

3. Йонні розплави в технологіях.

1. Мета та завдання навчальної дисципліни

1.1. Метою викладання навчальної дисципліни Хімія йонних розплавів є формування компетенцій щодо будови, властивостей та застосування йонних розплавів.

1.2. Основними завданнями вивчення дисципліни Хімія йонних розплавів є

- засвоєння теоретичних уявлень про будову типових йонних розплавів;
- ознайомлення з результатами досліджень йонних розплавів, отриманих вітчизняними вченими;
- засвоєння знань про сучасні методи дослідження будови та властивостей йонних розплавів;
- набуття початкових умінь і навичок роботи з високотемпературними рідинами в лабораторії;
- надання компетенцій щодо практичного використання йонних розплавів у виробництві нових речовин та матеріалів.

1.3. Згідно з вимогами освітньо-професійної програми студенти повинні:

знати :

- сучасні уявлення про будову йонних розплавів;
- хімічні і фізико-хімічні властивості йонних розплавів;
- сучасні експериментальні методи дослідження йонних розплавів;
- теоретичні методи розрахунку основних властивостей йонних розплавів;

- техніку безпеки при роботі з високотемпературними рідинами;
- застосування йонних розплавів у металургії, енергетиці, електрохімічних виробництвах.

вміти :

- застосовувати отримані знання при викладанні хімічних дисциплін у вищих навчальних закладах та школах;
- в лабораторних умовах готувати сольові розплави, визначати їх склад, температуру плавлення та інші властивості;
- досліджувати хімічний та фазовий склад подвійних сольових систем;
- робити розрахунки складу та основних властивостей у подвійних системах;
- виконувати аналіз взаємодії компонентів у подвійних та трьохкомпонентних системах.

На вивчення навчальної дисципліни відводиться 90 годин/ 2,5 кредитів ECTS.

2. Інформаційний обсяг навчальної дисципліни

Змістовий модуль 1.

Загальна характеристика та будова йонних розплавів.

Тема 1. Перші дослідження йонних розплавів. дослідження йонних розплавів у XX столітті. Розвиток досліджень сольових розплавів в Україні.

Тема 2. Будова йонних розплавів.

Модельні уявлення структури йонних розплавів. Результати рентгеноструктурних досліджень галогенідів лужних металів. Природа евтектичних розплавів. Зниження температури плавлення у змішаних йонних розплавах. Зв'язок евтектичного складу з розмірами йонів.

Змістовий модуль 2.

Фізико-хімічні властивості йонних розплавів.

Тема 3. Застосування методів фізико-хімічного аналізу для характеристики будови і властивостей йонних розплавів. Термічний фазовий аналіз.

Фазовий аналіз двохкомпонентних, потрійних, потрійних взаємних, чотирьохкомпонентних, четверних взаємних систем. методи визначення евтектичного складу потрійних, четверних і п'ятикомпонентних систем.

Тема 4. Комплексоутворення у йонних розплавах.

Визначення поняття «комплексна сполука». Основні критерії комплексної сполуки у розплавлених солях, спектроскопічні дослідження йонних розплавів. Електропровідність йонних розплавів.

Тема 5. Йонні розплави як розчинники.

Взаємодія оксидів металів з сольовими розплавами. Вимірювання розчинності. Сумісна розчинність оксидів металів у сольових розплавах.

Взаємодія металів з йонними розплавами. Розчинність газів в сольових розплавах.

Тема 6. Термодинаміка йонних розплавів.

Термодинамічні характеристики. Основні термодинамічні функції. Парціальні мольні величини. Відносні парціальні мольні величини. Поняття ідеальні розчини у йонних розплавах. Класифікація неідеальних розчинів. Визначення термодинамічних властивостей розплавлених сольових сумішей з використанням фазових діаграм. Визначення вільної енергії і константи рівноваги реакції в ізобарних умовах.

Змістовий модуль 3.

Йонні розплави в технологіях.

Тема 7. Електроліз йонних розплавів.

Особливості електролізу йонних розплавів. Напруга розкладання. Електродні потенціали. Вихід за струмом. Отримання рідкого металу на катоді. Електроліз з отриманням твердого металу на катоді. Електроліз солей кисневмісних кислот. Електроліз розплавлених халькогенідів. «Анодний ефект». Перенесення металу з катоду на анод. Рафінування металів у йонних розплавах.

Тема 8. Вирощування монокристалів.

Загальна характеристика монокристалів. Умови вирощування монокристалів. Метод спрямованої кристалізації. Метод витягування кристала з розплаву. Метод зонної плавки. Застосування високотемпературних оксидних, сольових і оксидно-сольових розчинів-розплавів для вирощування монокристалів.

Тема 9. Йонні розплави в атомній енергетиці.

Ядерний паливний цикл. Ядерна енергетика в Україні. Застосування йонних розплавів як розчинників ядерного палива. Реактори з розплавленими солями. Сольові розплави як середовище для ядерної трансмутації при утилізації відпрацьованого ядерного палива.

Перспективи застосування йонних розплавів.

Теми лабораторних і практичних занять.

1. Термографія. Визначення температури плавлення (кристалізації).
2. Термічний фазовий аналіз подвійної сольової системи.
3. Ідеальні йонні розчини-розплави. Розрахунок відхилення від ідеальності.
4. Електроліз сольового розплаву $KCl-ZnCl_2-PbCl_2$.
5. Розрахунки евтектичного складу багатокомпонентних систем.

3. Рекомендована література

1. Бугаєнко В.В. Вступ до хімії йонних розплавів. – Суми. Мрія, 2013. – 138 с.
2. Бугаєнко В.В. Хімія йонних розплавів. Лабораторні та практичні роботи. – Суми, Вид-во СумДПУ ім. А.С.Макаренка, 2013. – 78 с.
3. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків, Гімназія, 2003. – 478 с.
4. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы: М.: Изд-во МГУ, 1991. – 221 с.
5. Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Т.В. Зломанов В.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем. – М.:МФТИ, 2006. – 332 с.
6. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Проценко З.М., Пшеничний Р.М., Чередник І.М. Багатокомпонентні йонні флуорвмісні розчинники. – Суми, Мрія, 2013. – 230 с.
7. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – К.:Наукова думка, 1980. – 328 с.
8. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
9. Делимарский Ю.К. Ионные расплавы в современной технике. – М., Металлургия, 1981. – 112 с.
10. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 220 с.

11. Волков С.В. Координационная химия солевых расплавов / С. В. Волков, В. Ф. Грищенко, Ю. К. Делимарский. - К. : Наук, думка, 1977. - 332 с.
12. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю.Я. Фиалков – М.: Наука, 1976. – 504 с.
13. Гаркушин Н.К. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем / Гаркушин Н.К., Кондратюк Н.М., Егорцев Г.Е., Истомова М.А., Самара, 2012. – 125 с.
14. Марков Б.Ф., Волков С.В., Присяжный В.Д. и др. Термодинамические свойства расплавленных солевых систем. – Киев, Наукова думка, 1985. – 172 с.
15. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л., Наука, 1975. – 592 с.
16. Берг Л.Г. Введение в терсографию. – М., наука, 1969. – 395 с.
17. Укше Е.А. (ред.) Строение расплавленных солей. – М.: Мир, 1966. – 432 с.
18. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. – К.: Наукова думка, 1977. – 223 с.
19. Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А., Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных систем.- М.: Наука, 1979. – 120 с.
20. Новиков В.Н., Игнатьев В.В., Федулов В.Н., Чередников В.Н. Жидкосолевые ЯЭУ, перспективы и проблемы. – Энергоиздат, 1990. – 192 с.
21. Делимарский Ю.К. Основы электролиза ионных расплавов / - К.: Наукова думка, 1986. – 268 с.

4. Форма підсумкового контролю успішності навчання – залік.

5. Засоби діагностики успішності навчання

- Комплекти завдань для модульного контролю.
- Завдання та контрольні запитання до лабораторних і практичних робіт.
- Індивідуальні навчально-дослідні завдання.

Перелік питань для поточного та підсумкового контролю

1. Перші досліди з електролізу. Роботи Деві.
2. Роботи Фарадея з сольовими розплавами.
3. Отримання алюмінію електролізом йонних розплавів.
4. Роботи Бекетова М.М. з металотермії.
5. Роботи наукової школи академіка АН СРСР Курнакова М. в галузі фізико-хімічного аналізу.
6. Напрямки і результати досліджень ІЗНХ НАН України у XX столітті в галузі хімії йонних розплавів.
7. Роботи академіка НАН України Делімарського Ю.К. в галузі електрохімії йонних розплавів.
8. Дослідження йонних розплавів в університетах України.
9. Результати рентгеноструктурних досліджень розплавлених галогенідів лужних металів.
10. Характеристики структурних сольових розплавів з позиції квазікристалічної, діркової, кристалітної, автокомплексної моделей будови розплавів.
11. Природа евтектичних розплавів, особливості евтектичної кристалізації.
12. Зв'язок евтектичного складу з розмірами йонів для типових сольових розплавів.
13. Чи можна вважати евтектику хімічною сполукою? Відповідь обґрунтуйте.
14. Які елементи діаграми плавкості двохкомпонентної системи відповідають утворенню хімічної сполуки?
15. Який вигляд (будову) має діаграма плавкості двохкомпонентної системи, в якій компоненти необмежено розчинні в рідкому і твердому стані?
16. Що таке інконгруентна сполука? Як утворення інконгруентної сполуки відображається на діаграмі плавкості подвійної системи?
17. Як визначити склад суміші потрійної системи на діаграмі плавкості за способом Розебома?

18. Схарактеризуйте стан рівноваги з використанням правила фаз Гіббса у потрійній евтектиці трьохкомпонентної системи, усі підсистеми якої прості евтектичні?
19. Схарактеризуйте властивості координатного трикутника Гіббса-Розебома.
20. Поясніть принцип відповідності і принцип неперервності у фізико-хімічному аналізі.
21. Запропонуйте метод геометричного відображення складу та взаємодії компонентів у системі, що складається з чотирьох солей, між яким відбувається йонний обмін.
22. Яким засобами можна відобразити склад та характер взаємодії компонентів у простій четвертій системі?
23. Яка геометрична фігура відображає склад усіх підсистем четвертої взаємної системи? Відповідь ілюструйте схематичними рисунками.
24. Обґрунтуйте розрахунок складу потрійної евтектики у трьохкомпонентній системі за даними температури плавлення потрійної точки та температури плавлення і складу евтектик трьох подвійних підсистем.
25. Які основні ознаки утворення комплексної сполуки у сольовому розплаві?
26. Які методи фізико-хімічного аналізу можуть свідчити про утворення комплексної сполуки в розплавлених сольових сумішах?
27. У якому діапазоні електромагнітного випромінювання знаходить відображення утворення комплексної сполуки в розплавлених сольових сумішах?
28. Які характерні зміни дає утворення хімічної сполуки на діаграмах електропровідності бінарного розплава-склад?
29. Які особливості температурної залежності електропровідності характерні для сольових розплавів?
30. Які методи використовують для визначення розчинності оксидів металів у сольових розплавах?
31. Чому у більшості випадків розчинність оксидів металів у сольових розплавах не підлягає правилу Семенченка?

32. Які закономірності виявлені для сумісної розчинності двох оксидів металів у сольових розплавах?
33. Які закономірності відомі для розчинності металів у сольових розплавах?
34. Від чого залежить розчинність газів у йонних розплавах при відсутності хімічної взаємодії з розплавом?
35. Які критерії (ознаки) відповідають ідеальному йонному розплаву?
36. Які значення термодинамічних величин свідчать про хімічну взаємодію у бінарних сольових системах?
37. Які зміни термодинамічних величин відповідають утворенню регулярних розчинів-розплавів?
38. Що характеризують надлишкові вільна енергія, ентальпія і ентропія?
39. Яку з термодинамічних характеристик (функцій) утворення розчину можна виміряти калориметричним методом?
40. Яким чином можна дати оцінку відхилення від ідеальності для розчинів-розплавів з використанням рівняння Шредера?
41. Визначення зміни вільної енергії Гіббса за рівнянням Тьомкіна-Шварцмана.
42. Визначення зміни вільної енергії Гіббса за рівнянням Уліха.
43. Визначення константи рівноваги хімічної реакції за рівнянням ізобари.
44. Визначення зміни ентальпії реакції за рівнянням Кірхгофа.
45. Переваги електролітичного отримання металів з йонних розплавів.
46. Ускладнення та негативні фактори при електролізі йонних розплавів порівняно з водними розчинами.
47. Основні умови, що обумовлюють успішне проведення електролізу йонних розплавів.
48. Напруга розкладання електроліту, вплив деполяризації та перенапруги.
49. Вплив умов електролізу на вихід за струмом.
50. Особливості катодного процесу при отриманні рідкого металу на катоді.

51. Особливості електрокристалізації твердого металу на катоді.
52. Вплив на структуру катодних осадів металів складу електроліту, густини струму, температури, матеріалу і структури підкладки, пасивації поверхні.
53. Особливості електролізу солей оксигеновмісних кислот.
54. Виникнення і усунення «анодного» ефекту.
55. Причини перенесення металу з катоду на анод при електролізі.
56. Способи рафінування металів у йонних розплавах.
57. Обґрунтування обрання способу отримання монокристалу.
58. Метод спрямованої кристалізації.
59. Метод витягування кристала з розплаву.
60. Метод зонної плавки.
61. Закономірності вирощування монокристалів високотемпературних розчинів-розплавів. 3
62. Місце атомної енергетики в енергозабезпеченні України.
63. Йонні розплави як розчинники ядерного палива і теплоносії.
64. Вимоги до сольових розплавів – середовища для ядерної трансмутації.
65. Перспективи застосування йонних розплавів.
66. Рафінуючі та модифікуючі флюси.

Перелік ІНДЗ

1. Визначити відхилення від ідеальності при розчиненні ZrO_2 в евтектичному розплаві системи $NaF-ZrF_4$ в інтервалі температур $500-800^{\circ}C$ та зробити висновки відносно характеру взаємодії оксиду із сольовим розплавом. Для розрахунків використати експериментальні дані з розчинності.
2. Визначити характер взаємодії TiO_2 з евтектичним розплавом системи $Li^+, Na^+, K^+/F^-$ в інтервалі температур $500-800^{\circ}C$. Для розрахунків використати експериментальні дані з розчинності диоксиду титану.
3. За даними термічного фазового аналізу підсистеми потрібної сольової системи $Li^+, Na^+, Rb^+/Cl^-$ розрахувати склад потрібної евтектики. Порівняти результати розрахунків зі складом

евтектики, визначеним експериментально. Зробити висновки щодо можливості застосування методики розрахунку.

4. З'ясувати характер розчинності оксиду алюмінію у евтектичних флуоридних розплавах в інтервалі температур $500 \div 900^{\circ}\text{C}$. (Використати експериментальні дані з розчинності Al_2O_3 , отримані на кафедрі хімії та МНХ).
5. Розрахувати зміну вільної енергії Гіббса у потрійній взаємній системі $\text{K}_x^1\text{M}_y + \text{K}_x^2\text{N}_y \rightarrow \text{K}_x^1\text{N}_y + \text{K}_x^2\text{M}_y$ та порівняти з результатами термічного фазового аналізу (Діаграму плавкості отримати з довідника).
6. Визначити оптимальні умови вирощування монокристала фериту CoFe_2O_4 з кристалічною решіткою типу «шпінель» і унікальними магнітними властивостями.
7. Запропонувати робочу речовину для теплообмінника ядерного реактора на основі сольового розплаву з урахуванням вимог відповідно умов роботи теплообмінника.
8. Визначити оптимальні умови електролітичного отримання магнію з багатокомпонентного сольового розплаву. Запропонувати електричну схему електролізу та конструкцію електролітичної комірки.

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

ХІМІЯ ЙОННИХ РОЗПЛАВІВ

лабораторні та практичні роботи

для студентів спеціальності 8.04010101 Хімія*

Укладач: **Бугаєнко Валерій Васильович**

Суми: СумДПУ, 2013 р.

Свідоцтво № 231 від 02.11.2000 р.

Відповідальна за випуск: **Сбруєва А. А.**

Комп'ютерний набір: **Галагуз В. А.**

Комп'ютерна верстка: **Будник А. І.**

Здано в набір 20.11.2013. Підписано до друку. 23.12.2013.

Формат 60x84/16. Гарн. Times. Друк. ризогр.

Папір друк. Умовн. друк арк. 4,5.

Тираж 100 прим. Вид. №.66.

СумДПУ імені А. С. Макаренка
40002, м. Суми, вул. Роменська, 87

Виготовлено на обладнанні СумДПУ імені А. С. Макаренка

