

Термодинамічна оцінка розчинності сполук у сольових розплавах

Зінченко В.Ф. д.х.н., проф.
(Фізико-хімічний інститут ім. О.В.
Богатського НАН України, м. Одеса)

Омельчук А.О., д.х.н., чл-кор. НАН України
(Інститут загальної та неорганічної хімії ім.
В.І. Вернадського НАН України, м. Київ)

Таблиця 1 – Значення параметру основності деяких неорганічних сполук

Катіон \ Аніон	Аніон		
	F ⁻	Cl ⁻	O ²⁻
Na ⁺	0,814	0,455	1,331
K ⁺	1,397	0,784	2,348
Mg ²⁺	0,241	0,113	0,395
Ca ²⁺	0,550	0,259	0,854
Sr ²⁺	0,679	0,322	0,927
Ba ²⁺	0,841	0,430	1,169
Pb ²⁺	0,669	0,343	0,508

Основні властивості

Оксиди > Фториди ≈ Сульфіді > Хлориди

Лужні > ЛЗМ > РЗМ > d-метали > p-метали

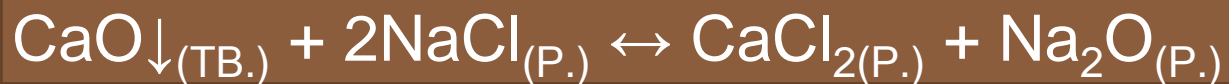
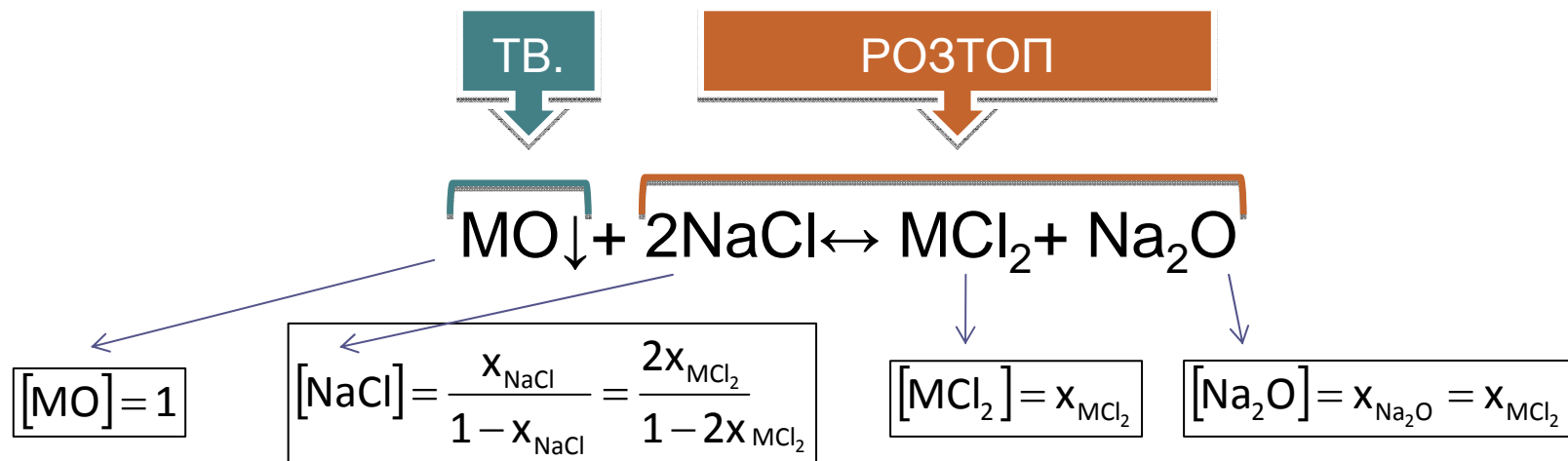
Мірою основності (кислотності) йону служить зарядово-розмірна характеристика – густина заряду (поляризаційна дію за Гольдшмідту):

$$O_A = \frac{z_A}{r_A^2} \quad K_K = \frac{z_K}{r_K^2}$$

Найбільшою основністю мають володіти аніони O²⁻ і N³⁻, а кислотністю – катіони елементів Al³⁺, Hf⁴⁺, Si⁴⁺ та інші.

$$I = 1 - \frac{Z}{N_c} e^{0,25 \Delta H_f^\circ}$$

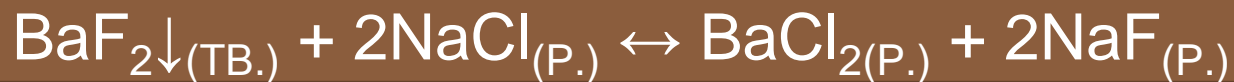
$$O_{\text{спол.}} = I \cdot \frac{z_A}{r_A^2} \cdot \frac{r_K^2}{z_K}$$



$$\Delta O_1 = 0,399$$

$$\Delta O_2 = 1,072$$

$\Delta O_1 < \Delta O_2$, рівновага зміщена вліво, розчинність низька



$$\Delta O_1 = 0,386$$

$$\Delta O_2 = 0,384$$

$\Delta O_1 > \Delta O_2$, рівновага не зміщена, розчинність велика

Таблиця 2 – Результати розрахунку розчинності оксидів ЛЗМ та плюмбуму, фторидів й халькогенідів европію (II) у розтопі NaCl-KCl (0,5 / 0,5) при 700°C

Розчиняема речовина	Рівняння реакції	$\Delta G^{\circ}_{r,T}$ кДж/моль	Формула розрахунку розчинності (x, мол. част.)	$S_{\text{рознр.}}$ % мол.	$S_{\text{експ.}}$ % мол.
MgF ₂	MgF ₂ + 2NaCl ↔ MgCl ₂ + 2NaF	160,1	$K_x \approx \frac{4s^3}{(0,5-2s)^2(1+s)}$	5,4·10 ⁻²	-
	MgF ₂ + 2KCl ↔ MgCl ₂ + 2KF	207,2		-	
	MgF ₂ + 4NaCl ↔ Na ₂ [MgCl ₄] + 2NaF	129,5	$K_x \approx \frac{4s^3 \cdot (1-s)}{(0,5-2s)^4}$	-	
	MgF ₂ + 2NaCl + 2KCl ↔ K ₂ [MgCl ₄] + 2NaF	111,1		0,25	
MgO	MgO + 2NaCl ↔ MgCl ₂ + Na ₂ O	360,5	$K_x \approx \frac{s^2}{(0,5-2s)^2}$	1,1·10 ⁻⁸	6,7·10 ⁻⁹ [3] 2,3·10 ⁻⁸ [4] 3,6·10 ⁻⁹ [1]
	MgO + 2NaCl ↔ MgCl ₂ + Na ₂ O	441,5		-	
	MgO + 4NaCl ↔ Na ₂ [MgCl ₄] + 2Na ₂ O	329,9	$K_x \approx \frac{s^2 \cdot (1-2s)}{(0,5-2s)^4}$	-	
	MgO + 2NaCl + 2KCl ↔ K ₂ [MgCl ₄] + 2Na ₂ O	311,5		1,1·10 ⁻⁷	
CaF ₂	CaF ₂ + 2NaCl ↔ CaCl ₂ + 2NaF	96,6÷105,0		0,52÷0,73	0,77 [5,6]
CaO	CaO + 2NaCl ↔ CaCl ₂ + Na ₂ O	243,2÷246,9		(1,18÷1,48)·10 ⁻⁵	6,6·10 ⁻⁵ [3] 4,4·10 ⁻³ [1] 6,5·10 ⁻³ [2,7]
SrF ₂	SrF ₂ + 2NaCl ↔ SrCl ₂ + 2NaF	64,7÷73,1		1,83÷2,57	2,5 [6]

Таблица 2- продовження

SrO	$\text{SrO} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	153,5÷173,8		$(1,08 \div 3,79) \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$ [3] $5,5 \cdot 10^{-3}$ [1] $1,6 \cdot 10^{-2}$ [2,7]
BaF ₂	$\text{BaF}_2 + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{NaF}$	27,1÷35,5		7,04÷9,46	9,1 [6]
BaO	$\text{BaO} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	126,9÷130,6		$(1,56 \div 1,96) \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$ [3] $3,3 \cdot 10^{-2}$ [1] $2,8 \cdot 10^{-2}$ [2,7]
PbF ₂	$\text{PbF}_2 + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{NaF}$	7,9÷16,3		12,1÷15,3	-
PbO	$\text{PbO} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	266,0÷269,7		$(2,9 \div 3,6) \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ [1]
EuF ₂	$\text{EuF}_2 + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{EuCl}_2 + 2\text{NaF}$	35,0		6,95	>1,67*
EuS	$\text{EuS} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{EuCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}$	76,0	$K_x \approx \frac{s^2}{(0,5-2s)^2}$	0,45	<1,74*
EuSe	$\text{EuSe} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{EuCl}_2 + \text{Na}_2\text{Se}$	132,0		$1,4 \cdot 10^{-2}$	<<1,72*

* предварительные данные

1. Чергинец В.Л., Баник В.В. // Расплавы. 1991. №1. С. 66.
2. Волкович А.В. // Расплавы. 1991. №4. С. 24.
3. Combes R., De Andrade F., De Barros A., Ferreira H. // Electrochimica Acta, 1980. V. 25. P. 371.
4. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Овсянникова И.Н. // Укр. хим. журнал. 1977. Т. 48 С. 115.
5. Зинченко В.Ф., Стоянова И.В., Стамикосто Е.В., Цыплакова Н.С., Тарасенко С.А., Садковская Л.В. // Расплавы. 2008. №1. С. 36.
6. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В., Жихарєва Є.О., Ковалевська І.П. // Укр. хім. журнал. 2008. Т. 74. С. 71.
7. Солодкова М.В., Журавлєв В.И., Волкович В.А. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. С. 8.

Таблиця 3 – Термодинамічна оцінка розчинності оксидів d-металів и РЗМ у розтопі LiF- NaF (0,61/0,39) при 900°C

Розчиняема речовина	Схема обмінної реакції	ΔG°_{1173}	Формула розрахунку розчинності (x, мол. част.)	pK_x	s, мол. %	$s_{\text{експ.}^*}$, мол. %
CoO	$MO + 2LiF \leftrightarrow MF_2 + Li_2O$	219,0	$K_x = \frac{s^2}{(0,61-2s)^2}$	9,75	$8,11 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
NiO		215,7*		9,61	$9,60 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
ZnO		229,9		10,24	$4,64 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
CdO		205,1		9,13	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
La ₂ O ₃	$Ln_2O_3 + 6LiF \leftrightarrow 2LnF_3 + 3Li_2O$	331,4	$K_x = \frac{(3s)^3 \cdot (2s)^2 \cdot (1-s)}{(0,61-6s)^6}$	14,76	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$
Pr ₂ O ₃		370,7		16,51	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$
Sm ₂ O ₃		411,8		18,34	$4,65 \cdot 10^{-3}$	$9,90 \cdot 10^{-3}$
Eu ₂ O ₃		443,9		19,77	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Ho ₂ O ₃		433,4		19,30	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
Tm ₂ O ₃		507,1		22,58	$6,59 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Y ₂ O ₃		378,2		16,84	$9,26 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$

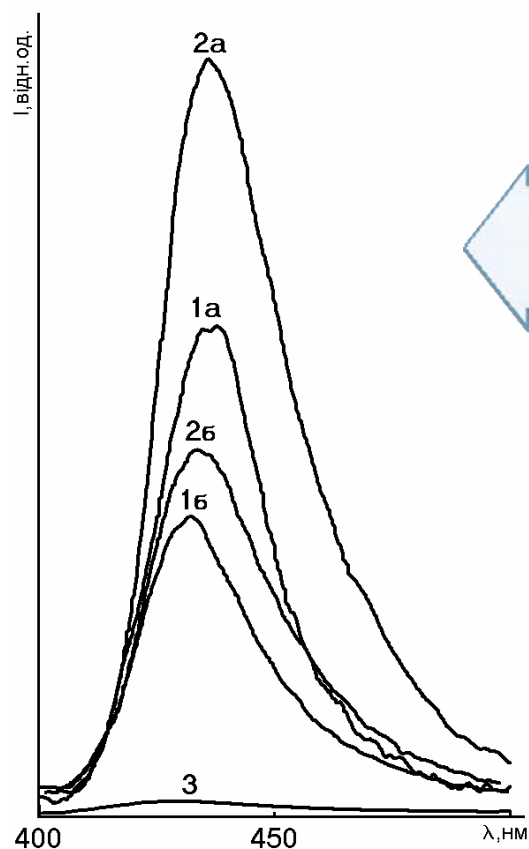
* - за даними кандидатської дисертації Пшеничного Р.Н.

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p^T dT$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p^T}{T} dT$$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ}$$

$$RT \ln K_x = -\Delta G_T^{\circ}$$



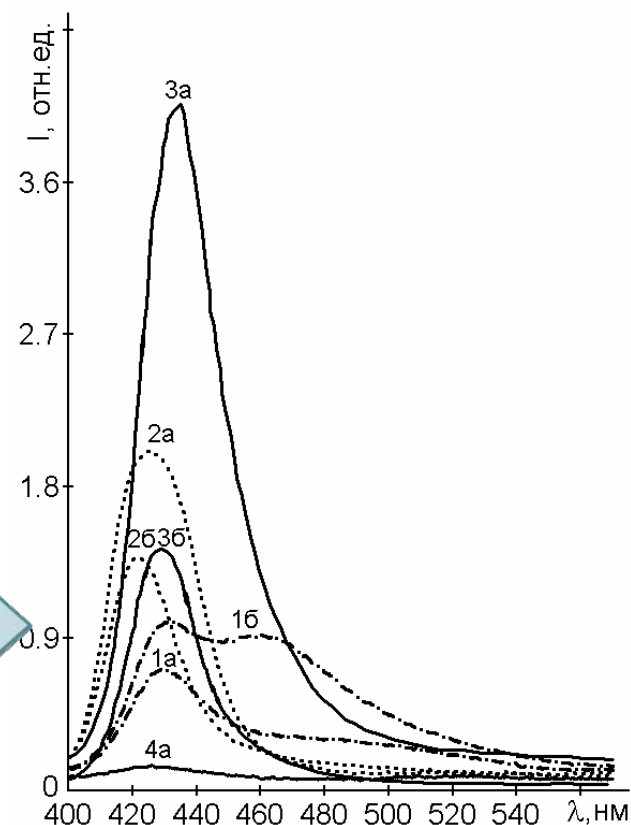
Спектри люмінесценції стопів системи
 $\text{NaCl-KCl} + \text{EuF}_2$


із заданою концентрацією до сорбції (а) та
після сорбції (б):

- 1 – 0,1 моль/кг,
- 2 – 0,2 моль/кг,
- 3 – сорбент після сорбції.

Щілини діафрагм
спектрометра
0,02-0,02.

Спектри люмінесценції
стопів систем
 EuS (а) та EuSe (б):
1 – NaCl ,
2 – KCl ,
3 – NaCl-KCl ,
4 – KCl (донна частина).





Дякую за увагу