

УДК 541.123.2.034.6–143

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СЕРЕБРА В КАЛИИ

© 2021 г. В. М. Ивенко<sup>а</sup>, \*, В. Ю. Шишкин<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: V. Ivenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 19.06.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Используя данные по растворимости серебра в калии и уравнение Шредера, были получены значения коэффициентов активности серебра и парциальная энтальпия смешения серебра и его парциальная избыточная энтропия.

*Ключевые слова:* расплавы, серебро, коэффициенты активности, парциальные термодинамические свойства, калий

**DOI:** 10.31857/S0235010621060050

Растворимость металлов в жидких щелочных металлах изучена недостаточно. Это вызвано как заметной агрессивностью щелочных металлов, так и их летучестью, что требует подбора материалов не взаимодействующих с щелочными и с исследуемыми металлами, и изготовления герметичных, находящихся в изотермических условиях, приборов [1]. В настоящее время для растворов серебра в калии кроме нашей работы по растворимости серебра [2], имеется работа по растворимости многих металлов в жидких щелочных металлах при одной температуре – 873 К [3], значение растворимости из которой для этой температуры совпадают с нашими данными [2]. Имеется работа А. Пелтона [4], который предположил растворимость Ag в K, равной 1 мол. % серебра при температуре плавления серебра. По нашим данным для температуры меньше температуры плавления на 31°C растворимость серебра больше 8 мол. %. Также имеется в литературе (построенная по данным А. Пелтона в программе FactSage 8.1) фазовая диаграмма Ag–K [5]. Кроме фазовой диаграммы программа FactSage 8.1 рассчитывает и термодинамические характеристики растворов.

Нами для расчета термодинамических функций растворенного серебра было использовано уравнение Шредера [6], используемое Козиным Л.Ф. для нахождения термодинамических функций растворов металлов в ртути. Уравнение выведено для идеальных растворов в предположении независимости энтальпии плавления растворяемого металла от температуры.

$$\ln N_{\text{Ag}} = \Delta H_{\text{плAg}} / R \cdot (1/T_{\text{плAg}} - 1/T). \quad (1)$$

В уравнение Шредера для идеальной растворимости серебра входят две константы, взятые из работы [7].  $\Delta H_{\text{плAg}} = 11\,296$  Дж/моль,  $T_{\text{плAg}} = 1234.93$  К и универсальная газовая постоянная  $R = 8.31441$  Дж/(моль · К).

Данные по растворимости серебра в калии из работы [2] и данные, рассчитанные по уравнению Шредера, приведены в табл. 1. Там же приведены значения коэффициентов активности серебра, рассчитанные как отношения значений растворимости в идеальных растворах к значениям растворимости в реальных растворах.

$$N_{\text{Ag}}^{\text{ид. р-р}} / N_{\text{Ag}} = y_{\text{Ag}}. \quad (2)$$

**Таблица 1.** Значения растворимости серебра в калии из работы [2] и рассчитанная по уравнению Шредера

$T, \text{C}$	$N_{\text{Ag}}$ (мол. доля)	$\ln(N_{\text{Ag}})$	$T, \text{K}$	$1/T$	$\ln(N_{\text{Ag}})$ ид. р-р	$N_{\text{Ag}}$ ид. р-р	$y_{\text{Ag}}$	$\ln(y_{\text{Ag}})$
500	0.00695	-4.9697	773.16	0.001293	-0.657122	0.5183	74.64	4.31261
550	0.00896	-4.7145	823.16	0.001215	-0.550376	0.5767	64.34	4.16413
600	0.01285	-4.3547	873.16	0.001145	-0.455856	0.6339	49.35	3.89887
650	0.01859	-3.9851	923.16	0.001083	-0.371575	0.6896	37.10	3.61354
700	0.02620	-3.6421	973.16	0.001028	-0.295955	0.7438	28.39	3.34616
750	0.03567	-3.3336	1023.16	0.000977	-0.227725	0.7963	22.33	3.10583
800	0.04700	-3.0577	1073.16	0.000932	-0.165853	0.8472	18.03	2.89180
850	0.06019	-2.8102	1123.16	0.00089	-0.109490	0.8963	14.89	2.70072
900	0.07525	-2.5870	1173.16	0.000852	-0.057931	0.9437	12.54	2.52902
930	0.08518	-2.4630	1203.16	0.000831	-0.029052	0.9714	11.40	2.43397
961.8	0.09643	-2.3389	1234.96	0.00081	0.000027	1.0000	10.37	2.33894

Вид зависимостей идеальной и экспериментальной растворимости серебра в калии от температуры показан на рис. 1. Видно, что в идеальном растворе серебра растворяется больше. Рассчитанные по ур. (2) значения коэффициента активности серебра логарифмировали и получали зависимость логарифма коэффициента активности серебра от температуры.

Из рис. 2 видно, что наиболее сильно отличаются от аппроксимирующей прямой значения коэффициента активности серебра при низких температурах.

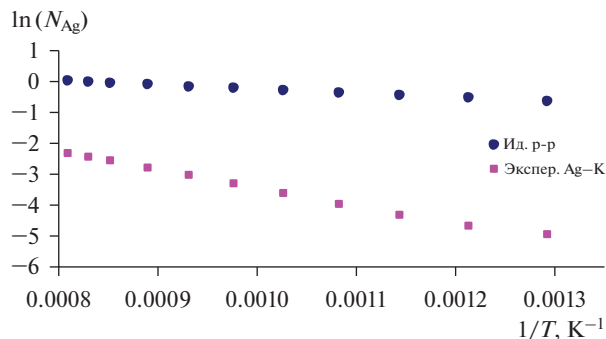
Значения логарифма коэффициента активности серебра от температуры можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\ln(y_{\text{Ag}}) = 4322.6 \cdot 1/T - 1.1327 \cdot R^2 = 0.9924. \quad (3)$$

Коэффициент активности серебра связан с парциальными избыточными термодинамическими функциями следующим образом:

$$\Delta \bar{G}_{\text{изб,Ag}} = R \cdot T \cdot \ln y_{\text{Ag}} = \Delta \bar{H}_{\text{Ag}} - T \cdot \Delta \bar{S}_{\text{изб,Ag}}, \quad (4)$$

$$\ln y_{\text{Ag}} = \Delta \bar{H}_{\text{Ag}} / (R \cdot T) - \Delta \bar{S}_{\text{изб,Ag}} / R. \quad (5)$$

**Рис. 1.** Зависимость растворимости серебра в идеальном и реальном растворах от температуры.

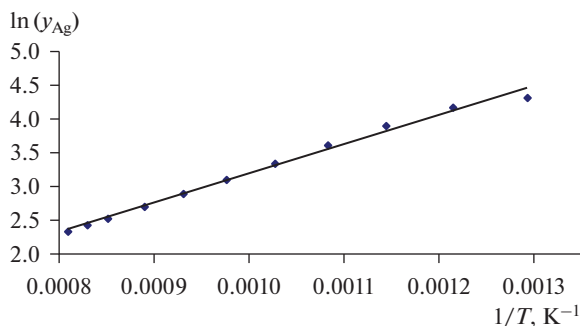


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности серебра, растворенного в калии, от температуры.

Используя ур. (3) и (5), можно рассчитать  $\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$  и  $\Delta\bar{S}_{\text{избAg}}$ . Они соответственно равны:  $\Delta\bar{H}_{\text{Ag}} = 35941$  Дж/моль и  $\Delta\bar{S}_{\text{избAg}} = 9.4186$  Дж/(моль · К).

### ВЫВОДЫ

Используя экспериментальные данные по растворимости серебра в калии и уравнение Шредера для этих растворов, были рассчитаны коэффициенты активности серебра.

Получено аппроксимирующее уравнение для температурной зависимости коэффициента активности серебра.

Используя уравнение Шредера, были рассчитаны парциальная энтальпия смешения серебра и парциальная избыточная энтропия серебра.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивенко В.М. Исследование взаимодействия серебра и меди с расплавами К–КCl и К–KI // Расплавы. 2008. № 6. С. 32–39.
2. Ивенко В.М., Шишкин В.Ю. Растворимость твердого серебра в жидком калии // Расплавы. 2020. № 2. С. 205–207.
3. Borgstedt H.U., Guminski C. Solubilities and Solutions Chemistry in Liquid Alkali Metals // Monatshefte für Chemie. 2000. **131**. P. 917–930.
4. Pelton A.D. The Ag–K (Silver–Potassium) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1986. **7**. № 3. P. 223.
5. FactSage 8.1. <https://www.factsage.com/>.
6. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. Алма-ата: Наука Казахской ССР, 1973.
7. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim. 1995.

### THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF SILVER IN POTASSIUM

V. M. Ivenko<sup>1</sup>, V. Yu. Shishkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

Using the data on the solubility of silver in potassium and the Schroeder equation, the values of the activity coefficients of silver and the partial enthalpy of mixing of silver and its partial excess entropy were obtained.

*Keywords:* melts, silver, activity coefficients, partial thermodynamic properties, potassium

## REFERENCES

1. Ivenko V.M. Issledovaniye vzaimodeystviya serebra i medi s rasplavami K–KCl i K–KI [Study of the interaction of silver and copper with K–KCl and K–KI melts] // Rasplavy. 2008. № 6. P. 32–39. [In Russian].
2. Ivenko V.M., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' tverdogo serebra v zhidkom kalii [Solubility of solid silver in liquid potassium] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 205–207. [In Russian].
3. Borgstedl H.U., Guminski C. Solubilities and Solutions Chemistry in Liquid Alkali Metals // Monatshefte fur Chemie. 2000. **131**. P. 917–930.
4. Pelton A.D. The Ag–K (Silver–Potassium) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1986. **7**. № 3. P. 223.
5. FactSage 8.1. <https://www.factsage.com/>.
6. Kozin L.F. Amal'gamnaya pirometallurgiya [Amalgam pyrometallurgy]. Alma-ata: Nauka Kazakhskoy SSR, 1973. [In Russian].
7. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim. 1995.