

УДК [546.311'175:536.1]:543.51

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$

© 2019 г. Г. П. Духанин^a, С. И. Лопатин^{b, *}

^a Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

^b Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2018 г.

После доработки 25 октября 2018 г.

Принято к печати 1 ноября 2018 г.

Методом высокотемпературной масс-спектропии изучены термодинамические свойства расплавов системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$. Определены активности компонентов конденсированной фазы и вычислены изменения химических потенциалов и энергий Гиббса исследованной бинарной системы.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, нитраты натрия и калия, термодинамические свойства

DOI: 10.1134/S0044460X1903017X

Нитраты щелочных металлов – кислородсодержащие ионно-молекулярные соединения, обладающие разнообразными физическими и физико-химическими свойствами, что определяет широкий круг их практического применения [1]. Расплавы нитратов щелочных металлов широко используются в качестве теплоносителей при высоких температурах [2], а также накопителей солнечной тепловой энергии [3]. Тепловая солнечная энергия накапливается в процессе плавления, испарения, нагрева или охлаждения сложных нитратных систем. Обратный процесс приводит к выделению накопленной энергии. Изучение теплофизических и термодинамических характеристик расплавов нитратов щелочных металлов позволяет установить количественное соотношение компонентов расплава, обладающего наиболее перспективными тепловыми характеристиками.

В работе [4] изучены теплофизические свойства расплавов системы $\text{NaNO}_3\text{--NaNO}_2\text{--KNO}_3$ методом дроб-калориметрии. Определены зависимости разности теплосодержаний от температуры и теплоемкости для индивидуальных нитратов и нитрита, а также для расплава, содержащего 50 мол% NaNO_3 и 50 мол% KNO_3 . Установлено, что энтальпия смешения увеличивается с ростом температуры. В работе [3] в качестве накопителя солнечной энергии, обладающего оптимальными

свойствами, рекомендован расплав, содержащий 60 мол% NaNO_3 и 40 мол% KNO_3 . В работе [5] в градиентном приближении теории функционала плотности изучены тепловые свойства нитратов лития, натрия, калия. Определены параметры уравнения состояния, а также зависимости термодинамических потенциалов, энтропии, теплоемкости от давления и температуры. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Парообразование нитратов щелочноземельных металлов изучалось неоднократно [6–12]. Показано, что в температурных интервалах (600–750 К), в которых производилось испарение образцов, нитраты переходят в пар конгруэнтно без разложения. В пар преимущественно переходят мономерные молекулы и незначительное количество димерных. При повышении температуры зафиксировано выделение газообразных продуктов термической диссоциации нитратов [12].

Фазовая диаграмма системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ является одной из наиболее изученных бинарных солевых систем. Критический обзор фазовых диаграмм этой системы, имеющихся в литературе, представлен в работах [13–15]. Положение солидуса и субсолидуса уточнялось в работе [16]. Из представленных в литературе фазовых диаграмм системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ видно, что при

Таблица 1. Величины отношений ионных токов в масс-спектрах пара над расплавами, активностей и коэффициентов активности компонентов расплава в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ в зависимости от состава конденсированной фазы

x_i , мол. доля		T , К	$I(\text{Na}^+)/I(\text{K}^+)$	γ_i		a_i	
NaNO_3	KNO_3			NaNO_3	KNO_3	NaNO_3	KNO_3
0.0	1.0	700	–	0	1	0	1
0.1	0.9	650	0.058	0.41	0.99	0.04	0.89
		673	0.072	0.50	0.99	0.05	0.89
		700	0.085	0.58	1.00	0.06	0.90
0.3	0.7	644	0.330	0.63	0.82	0.19	0.57
		671	0.346	0.63	0.95	0.19	0.66
		703	0.361	0.65	0.98	0.20	0.69
0.5	0.5	639	1.182	0.79	0.80	0.40	0.40
		675	1.184	0.81	0.82	0.40	0.41
		705	1.148	0.81	0.86	0.40	0.43
0.7	0.4	648	4.300	0.98	0.59	0.69	0.18
		674	4.140	0.96	0.64	0.67	0.19
		702	3.848	0.94	0.70	0.66	0.21
0.9	0.1	650	20.136	1.00	0.56	0.90	0.06
		678	17.042	1.00	0.56	0.90	0.06
		705	20.882	1.00	0.57	0.90	0.06
1.0	0	700	–	1	0	0	0

незначительных расхождений в полученных данных, при температуре выше 600 К область расплава распространяется от 100 мол% NaNO_3 до 100 мол% KNO_3 .

В настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследованы термодинамические свойства расплавов системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$. Определены активности компонентов конденсированной фазы и вычислены изменения химических потенциалов и интегральной энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса.

Величины активностей нитратов в расплавах изучаемой системы определяли по методу Белтона–Фруехана [17], основанному на использовании уравнения Гиббса–Дюгема (1).

$$\Sigma_i = x_i d \ln a_i = 0. \quad (1)$$

Здесь x_i и a_i – мольная доля и активность i -го компонента, суммирование проведено по всем компонентам.

Для бинарной системы А–В преобразованное уравнение Гиббса–Дюгема, согласно Белтону–Фруехану, записывается в виде уравнения (2).

$$\ln \gamma_A(x_A) = - \int_{x_A=1}^{x_A=x_A} x_B d \left[\ln \left(\frac{I_B^+}{I_A^+} \right) - \ln \left(\frac{x_B}{x_A} \right) \right], \quad (2)$$

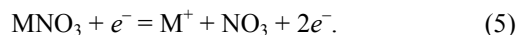
$$\gamma_A = a_A/x_A. \quad (3)$$

Здесь a_A и γ_A – активность и коэффициент активности компонента А, I_i^+ и x_i – интенсивность ионного тока и мольная доля i -го компонента в расплаве соответственно. В свою очередь, коэффициент активности определяется по уравнению (3).

Для определения активности второго компонента В используется уравнение Гиббса–Дюгема для парциальных мольных величин, а именно для химических потенциалов. Уравнение для определения коэффициента активности компонента В принимает вид (4).

$$\ln \gamma_B(x_B) = - \int_{\ln \gamma_A^0}^{\ln \gamma_A} \left(\frac{x_A}{x_B} \right) d \ln \gamma_A. \quad (4)$$

Известно, что в масс-спектрах пара над нитратами щелочных металлов основным компонентом является M^+ , где М – щелочной металл [6–10, 12]. Ион M^+ представляет собой продукт диссоциативной ионизации молекул MNO_3 согласно схеме (5).



Величины интенсивностей ионных токов MNO_3^+ в масс-спектрах пара над нитратами натрия и калия составляют 1–2% от интенсивностей M^+ , поэтому

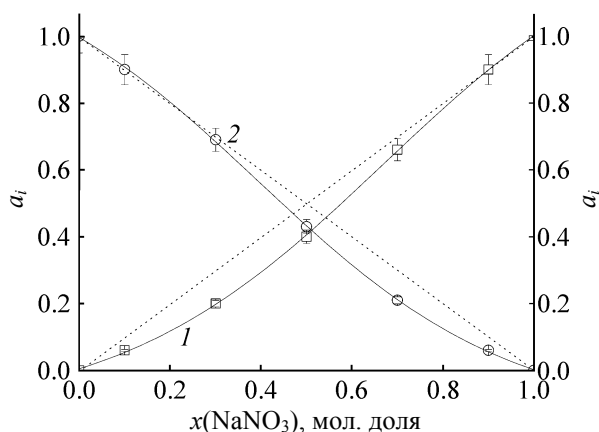


Рис. 1. Зависимость активностей компонентов в расплаве системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ при 700 К от состава расплава. 1 – NaNO_3 , 2 – KNO_3 .

для определения коэффициента активности NaNO_3 в расплаве измерялось отношение ионных токов Na^+/K^+ . Результаты измерений представлены в табл. 1. Зависимость активностей компонентов в расплавах изученных бинарных систем при 700 К представлены на рис. 1.

Полученные величины активностей и коэффициентов активности компонентов в расплаве системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ позволили вычислить величины изменения химических потенциалов ($\Delta\mu_i$), избыточных химических потенциалов ($\Delta\mu_i^E$),

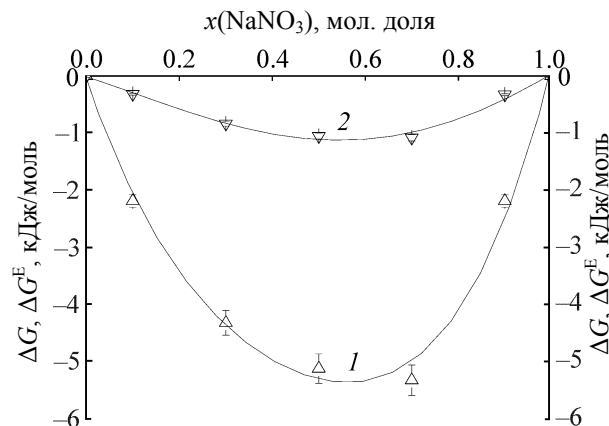


Рис. 2. Зависимость энергий Гиббса (1) и избыточных энергий Гиббса (2) в расплаве системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ при 700 К от состава расплава.

энергий Гиббса (ΔG) и избыточных энергий Гиббса (ΔG^E) по уравнениям (6)–(9). Полученные величины представлены в табл. 2. Зависимости энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса от состава расплава представлены на рис. 2.

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i, \quad (6)$$

$$\Delta G = \sum x_i \Delta\mu_i, \quad (7)$$

$$\Delta\mu_i^E = RT \ln a_i, \quad (8)$$

$$\Delta G^E = \sum x_i \Delta\mu_i^E. \quad (9)$$

Таблица 2. Величины изменения химических потенциалов, избыточных химических потенциалов, энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ в зависимости от состава конденсированной фазы

x_i , мол. доля		T , К	$-\Delta\mu_i$, кДж/моль		$-\Delta\mu_i^E$, кДж/моль		$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta G^E$, кДж/моль
NaNO_3	KNO_3		NaNO_3	KNO_3	NaNO_3	KNO_3		
0.0	1.0	700			–	0	0	0
0.1	0.9	650	17.40	0.63	5.19	0.06	2.31	0.57
		673	16.76	0.65	4.03	0.06	2.26	0.46
		700	16.37	0.61	3.17	0	2.19	0.32
0.3	0.7	644	8.89	3.01	2.69	1.15	4.77	1.62
		671	9.26	2.32	2.69	0.30	4.40	1.02
		703	9.41	2.17	2.51	0.12	4.34	0.83
0.5	0.5	639	4.87	4.87	1.37	1.30	4.87	1.34
		675	5.14	5.00	1.23	1.15	5.07	1.19
		705	5.37	4.95	1.23	0.88	5.16	1.05
0.7	0.4	648	2.00	9.24	0.12	3.07	4.17	1.00
		674	2.24	9.31	0.24	2.60	4.36	0.94
		702	2.42	9.11	0.36	2.08	4.43	0.87
0.9	0.1	650	0.57	15.20	3.37	0.61	2.03	3.10
		678	0.59	15.86	3.37	0.61	2.12	3.10
		705	0.62	16.29	3.27	0.61	2.20	3.00
1.0	0	700			0	–	0	0

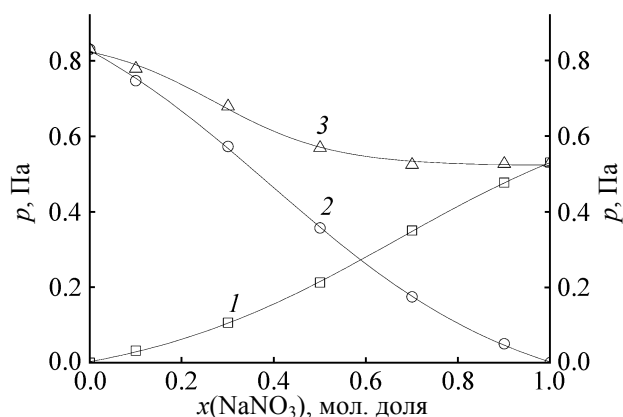


Рис. 3. Зависимость парциальных давлений NaNO_3 (1), KNO_3 (2) и общего давления над расплавом (3) системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ при 700 К от состава расплава.

Из полученных данных видно, что величины активностей компонентов и энергий Гиббса в расплавах системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ имеют незначительные отрицательные отклонения от идеального поведения, что свидетельствует о взаимодействии солей в расплаве. Это указывает на наличие некоторой упорядоченности в размещении частиц компонентов в изучаемой системе, т. е. преобладание силы связи между разнородными частицами натрия и калия над силами связи между однородными частицами. Результаты, полученные в настоящей работе, качественно согласуются с данными работы [18]. Максимальное отрицательное отклонение от идеального поведения при 700 К соответствует составу расплава 60 мол% NaNO_3 и 40 мол% KNO_3 . Согласно данным работы [3], этот состав рекомендован в качестве оптимального накопителя солнечной энергии. С ростом температуры степень отрицательного отклонения от идеального состояния уменьшается.

В работе [12] получены уравнения зависимости давления пара над индивидуальными нитратами натрия и калия от температуры. При 700 К давление составляет 0.53 и 0.83 Па соответственно. Эти данные в совокупности с результатами определения активностей компонентов в расплавах системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ позволяют установить зависимость общего давления над расплавом в зависимости от концентрации компонентов, которая представлена на рис. 3. В области концентраций от 100 до 60 мол% KNO_3 по мере уменьшения концентрации более легколетучего нитрата калия наблюдается значительное снижение общего давления, в то время как при дальнейшем

уменьшении концентрации нитрата калия в расплаве общее давление практически не изменяется.

К сожалению, получить термодинамические характеристики расплава системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ при более высоких температурах не удалось. Это связано с тем, что при температуре выше 750 К преобладают процессы термической диссоциации нитратов, и в паре основными продуктами являются оксид азота и молекулярный азот [10]. Это полностью соответствует концепции термической устойчивости газообразных солей кислородсодержащих кислот, изложенной в работах [19–21]. Согласно этой концепции, термическая устойчивость соли зависит от разницы кислотно-основных свойств и летучестей оксидов, образующих соль. С одной стороны, разница кислотно-основных свойств оксидов щелочных металлов и азота велика, что сопровождается конгруэнтным переходом в пар без разложения нитратов щелочных металлов. С другой стороны, значительная разница в летучести этих оксидов приводит к протеканию процессов термической диссоциации нитратов с преимущественным переходом в пар более летучих оксидов азота [10, 12].

В связи с вышеизложенным, при синтезе нитратных систем для использования в практических целях необходимо учитывать все проблемы, изложенные в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамические свойства расплавов системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ при 700 К изучены методами высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. Испарение образцов проводили из эффузионной камеры, изготовленной из золота. Камеру нагревали печью сопротивления, температуру измеряли платина-платинородиевой термпарой с точностью ± 1 К. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара CsCl [22].

Нитраты натрия и калия марки ХЧ перекристаллизовали и обезвоживали при нагревании в вакуумном сушильном шкафу. Для приготовления образцов с известным мольным содержанием компонентов соли смешивали в необходимых количествах, перетирали в агатовой ступке, помещали в эффузионную камеру и выдерживали в высоком вакууме ($1\text{--}2 \times 10^{-3}$ Па) в течение 3–4 ч при 500–550 К. После этого температуру поднимали и

выдерживали 1 ч при температуре на 10–15 К выше температуры плавления. Далее температуру поднимали до рабочей и производили измерения интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над расплавами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bauer T., Laing D., Tamme R. // *Int. J. Thermophys.* 2012. Vol. 33. N 1. P. 91. doi 10.1007/s10765-011-1113-9
2. Kirst W.E., Nagle W.M., Casrner J.B. // *Trans. Am. Inst. Chem. Energ.* 1979. Vol. 36. P. 371.
3. Gabisa E.W., Aman A. // *J. Solar Energy.* 2016. Vol. doi 10.1155/2016/2405094
4. Kawakami M., Suzuki K., Yokoyama S., Takenaka T. // *Mater. VII Int. Conf. Molten Slags Fluxes and Salts. Johannesburg, 2004.* P. 201.
5. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. // *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55 Вып. 8. С. 1651; *Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Y.N. // Phys. Solid State.* 2013. Vol. 55. N 8. P. 1765. doi 10.1134/S1063783413080155
6. Büchler A., Stauffer G.L. // *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70. N 12. P. 4092.
7. Lauder I., Towler C., Wuth T. In: *Advances in Mass spectrometry / Ed. A. Quayle. London: Adlard & Sons Ltd., 1971. Vol. 5. P. 379.*
8. Багаратьян Н.В., Никитин О.Т. // *Вестн. Московск. унив. Сер. 2, химия.* 1977. Т. 18. № 4. С. 388.
9. Багаратьян Н.В., Ильин М.К., Никитин О.Т. // *Вестн. Московск. унив. Сер. 2, химия.* 1977. Т. 18. № 1. С. 17.
10. Kramer C.M., Munir Z.A., Volponi J.V. // *J. Therm. Analysis.* 1983. Vol. 27. N 2. P. 401. doi 10.1007/BF01914677
11. Глазов В.И., Голод В.Ф., Голованов П.С. // *ЖПХ.* 1984. Т. 57. № 10. С. 2351; *Glazov V.I., Golod V.F., Golovanov P.S. // J. Appl. Chem. USSR.* 1984. Vol. 57. N 10. P. 2168.
12. Духанин Г.П., Лопатин С.И. // *ЖПХ.* 2011. Т. 84. № 2. С. 188; *Dukhanin G.P., Lopatin S.I. // Russ. J. Appl. Chem.* 2011. Vol. 84. N 2. P. 184. doi 10.1134/s1070427211020030
13. Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D. // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 87. N 3. P. 407. doi 10.1051/jcp/1990870407
14. McLaren A.C. // *Rev. Pure Appl. Chem.* 1962. Vol. 12. P. 54.
15. Newns D.M., Staveley L.A. // *Chem. Rev.* 1966. Vol. 66. P. 267. doi 10.1021/cr60241a002
16. Berg R.W., Kerridge D.H. // *Dalton Trans.* 2004. Vol. 15. P. 2224. doi 10.1039/b403260h
17. Belton G.R., Fruehan R.J. // *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 71. N 5. P. 1403. doi 10.1021/j100864a034
18. Глазов В.И., Духанин Г.П., Шрайнер К.К. // *ЖПХ.* 1994. Т. 67. Вып. 7. С. 1062; *Glazov V.I., Dukhanin G.P., Shrainger K.K. // Russ. J. Appl. Chem.* 1994. Vol. 67. N 7. P. 939.
19. Лопатин С.И. // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1761; *Lopatin S.I. // Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. N 11. P. 1823. doi 10.1134/S1070363207110011
20. Лопатин С.И. // *ЖНХ.* 2003. Т. 48. № 3. С. 475; *Lopatin S.I. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2003. Vol. 48. N 3. P. 475.
21. Лопатин С.И. // *Физика и химия стекла.* 2003. Т. 29. № 4. С. 542; *Lopatin S.I. // Glass Phys. Chem.* 2003. Vol. 29. N 4. P. 290. doi 10.1023/A:1025177027457
22. Тимошенко М.М., Акоюн М.Е. // *Химия высоких энергий.* 1974. Т.8. № 2. С. 211.

Thermodynamic Properties of NaNO₃–KNO₃ Melts

G. P. Dukhanin^a and S. I. Lopatin^{b*}

^a *Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia*

^b *Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia*

*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Received October 25, 2018; revised October 25, 2018; accepted November 1, 2018

Thermodynamic properties of NaNO₃–KNO₃ melts were studied by high-temperature mass spectrometry. The activities of the components of the condensed phase were determined and the changes in chemical potentials and Gibbs energies of the binary system studied were calculated.

Keywords: high-temperature mass spectrometry, sodium and potassium nitrates, thermodynamic properties