

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1-143 : 534.2

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОЙ  
СЖИМАЕМОСТИ БИНАРНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ  
ГАЛОГЕНИДОВ ЦЕЗИЯ

© 2019 г. В. П. Степанов<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии,  
Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

После доработки 16.09.2018 г.

Принята к публикации 09.10.2018 г.

Импульсно-временным методом измерены скорости звука в расплавленных бинарных смесях CsCl–CsBr, CsCl–CsI и CsBr–CsI в зависимости от температуры и состава. На основании экспериментальных величин по скорости и плотности рассчитана адиабатическая сжимаемость этих смесей. Найдены отрицательные отклонения скорости звука и положительные отклонения для сжимаемости от аддитивных значений. Величина отклонений зависит от соотношения размеров анионов смесей.

*Ключевые слова:* ионные расплавы, скорость звука, адиабатическая сжимаемость

DOI: 10.1134/S0044453719050297

Многочисленные результаты исследований акустических свойств солевых расплавов [1–7] внесли существенный вклад в понимание природы и структуры этого класса жидкостей. Эти данные лежат в основе расчетов важнейших термодинамических и калорических характеристик ионных расплавов [1–4], необходимых для оценки тепловых характеристик перспективных рабочих тел в процессах синтеза различных продуктов, переработки лома и отходов производства, в том числе отработанного ядерного топлива [8–10], теплоносителей энергетических установок [11–14].

Имеющиеся к настоящему времени данные по скорости ультразвука в галогенидных смесях показывают, что смешение расплавов солей, имеющих общий анион, происходит не по идеальному закону из-за образования в солевых смесях комплексных ионных группировок. Прочность комплексов, а значит и отклонения от идеальности оказались тем большими, чем значительно различались в размерах смешиваемых катионов [2, 4].

На примере расплавов галогенидов щелочных металлов без общих ионов показано, что имеет место критическое соотношение размеров смешиваемых ионов, превышение которого приводит к расслаиванию системы на две равновесные фазы. Разность между свойствами фаз на линии насыщения увеличивается с ростом разности размеров

ионов для компонентов стабильной диагонали смеси [5, 6].

В отношении смесей галогенидов щелочных металлов с общим катионом результаты исследований весьма противоречивы. Ряд авторов, например, сообщают о положительных отклонениях мольных объемов, сжимаемости и теплоемкости таких систем от аддитивных величин [15, 16], в других работах на основании результатов измерения плотности и сжимаемости говорится об идеальном их поведении [3] и даже об отрицательных отклонениях от идеальности [17]. Такие разногласия в результатах, возможно, связаны с маленькой величиной эффекта смешения в системах с общим катионом.

Целью данной работы является исследование влияния размеров анионов на поведение расплавленных систем путем получения достоверных величин скорости звука и адиабатической сжимаемости, а также анализа их концентрационных зависимостей для бинарных смесей CsCl–CsBr, CsCl–CsI и CsBr–CsI с небольшими различиями в размерах замещающих друг друга анионов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Большое внимание было уделено очистке солей от любых примесей, которые появляются в

результате взаимодействия испытуемых солей с атмосферным кислородом и влагой. Соли (чистота > 99.5%) высушивали в вакууме при комнатной температуре в течение 6 ч, а затем медленно нагревали до 500 К и плавляли в атмосфере чистого аргона (99.99%); после охлаждения соли помещали в сухой бокс. Соли затем трижды подвергали зонной очистке в токе чистого аргона [18, 19]. В эксперименте использовали только головную часть слитка. По данным анализа [18] чистота продукта после очистки повышалась не менее чем до 99.99%.

### Процедура измерений

Скорость звука,  $u$ , находили импульсно-временным методом с использованием экспериментальной установки, подробно описанной в работе [4]. Исследуемый расплав помещали в тигель из кварца, к дну которого приварен волновод из переплавленного кварца. Сверху в расплав соли погружался цилиндрический стержень из оптически прозрачного кварца длиной 250 и диаметром 20 мм. Его плоские торцы перпендикулярны к оси и параллельны между собой. Перемещение верхнего волновода по вертикали коаксиально по отношению к нижнему волноводу осуществляется при помощи катетометра на определенное расстояние с точностью до 0.005 мм. На торцах волноводов крепятся пьезоэлементы диаметром 12 и толщиной 0.74 мм, вырезанные из монокристалла ниобата лития. Эту ячейку помещали в герметичный кварцевый контейнер с контролируемым газовым пространством. Нагревательная часть экспериментальной установки представляет собой трубчатую электрическую печь сопротивления с тремя нихромовыми обмотками. Они питаются токами разной силы, чтобы создать в зазоре между торцами звуководов в исследуемых расплавах изотермическую зону нагрева протяженностью не менее 80 мм по вертикали с точностью  $\pm 0.5$  К. Рабочую температуру измеряли посредством калиброванной платина-платинородиевой термопары непосредственно в расплаве с точностью не хуже 0.5 К.

Частота ультразвуковых волн, используемых для измерений, составляла 5 МГц. Электронная часть экспериментальной установки включает блок измерения времени  $\Delta t$  при прохождении звуком заданного отрезка пути  $\Delta h$  в исследуемом веществе с точностью не хуже  $\pm 10^{-8}$  с. Скорость звука при желаемых температурах рассчитывалась как  $u = \Delta h / \Delta t$ . Погрешность измерения скорости звука складывается из погрешностей измерения длины пути звука в расплаве (0.1–0.05%), времени его прохождения (0.06–0.17%), определения температуры (0.04–0.06%). В целом относительная погрешность измерения скорости звука не превышает  $\pm 0.3\%$ .

Ранее показано [4], что скорость звука в расплавленных солях не зависит от частоты в диапазоне от 1 до 35 МГц. Соблюдение этого условия оправдывает использование данных о скорости звука,  $u$ , и плотности,  $\rho$ , для вычисления коэффициентов адиабатической сжимаемости согласно уравнению  $\beta = u^{-2}\rho^{-1}$ .

Необходимые величины плотности найдены [15] методом Архимеда. Систематическая погрешность определения плотности расплава складывается из погрешности взвешивания, 0.2 мг (0.01%), калибровки прибора (такое же взвешивание) и определения температуры в ячейке (0.06%). В сумме эти погрешности дают величину  $\sim 0.1\%$ . Общая погрешность определения адиабатической сжимаемости суммируется из погрешности измерений скорости звука и определения плотности и составляет  $\pm 1.2\%$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость скорости звука от температуры для всех галогенидов цезия и их бинарных смесей можно с хорошим приближением аппроксимировать линейными уравнениями вида  $u = u_0 - aT$ , м с<sup>-1</sup>. Значения входящих в них постоянных  $u_0$  и  $a$ , рассчитанные из экспериментальных данных способом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. В ней же указаны температурные интервалы проведения опытов, границы суммарной погрешности измерений на доверительном уровне 0.95,  $\Delta u$ , и вычисленные значения адиабатической сжимаемости,  $\beta$ , (ГПа<sup>-1</sup>) при нескольких температурах (в К). Для индивидуальных галогенидов цезия полученные результаты по скорости звука в пределах 0.5% совпадают с наиболее достоверными данными [1, 2].

Совокупность данных по скорости звука в ионных расплавах свидетельствует о том, что скорость тем выше, чем больше энергия межчастичных связей. Эксперименты также показывают, что скорость звука резко уменьшается при переходе галогенида щелочного металла из кристаллического состояния в жидкое [20]. Так, для хлорида цезия при 870 К эта скорость равна 2190 м с<sup>-1</sup> и уменьшается до 1146 м с<sup>-1</sup> в точке плавления (918 К). Дальнейший рост температуры, как показывают данные табл. 1, сопровождается снижением скорости звука в жидких галогенидах цезия и увеличением коэффициента адиабатической сжимаемости солей. Это говорит в пользу уменьшения энергии связей и увеличения расстояний между ионами в изученных расплавах за счет интенсификации теплового движения частиц. Вместе с тем, рентгеноструктурные исследования жидких галогенидов щелочных металлов показали, что ближайшие расстояния между катионом и

**Таблица 1.** Скорость звука ( $u = u_0 - aT$ , м с<sup>-1</sup>) и адиабатическая сжимаемость ( $\beta$ , ГПа<sup>-1</sup>) для бинарных расплавленных смесей галогенидов цезия разного состава ( $N_2$  – мольная доля второго компонента смеси)

$N_2$	$T$ , К	$u_0$	$a$	$\Delta u$	$\beta$		
					1050 К	1100 К	1150 К
CsCl + CsBr							
0	980–1200	1750	0.660	1.1	336.1	365.4	398.1
0.12	951–1176	1724	0.653	1.0	341.1	371.2	404.9
0.25	942–1180	1693	0.641	1.0	349.3	379.1	413.0
0.37	956–1179	1665	0.629	1.4	354.9	385.9	421.1
0.50	958–1173	1638	0.619	1.0	362.1	393.0	429.0
0.63	978–1165	1616	0.612	1.5	366.8	399.0	436.2
0.75	942–1172	1604	0.613	1.2	371.9	404.9	442.9
0.88	963–1172	1559	0.583	1.4	378.8	411.1	448.0
1	960–1200	1541	0.575	1.6	384.2	417.7	455.3
CsBr + CsI							
0.12	965–1170	1523	0.574	0.9	396.0	430.1	468.9
0.25	972–1188	1511	0.578	0.9	408.9	445.2	486.0
0.37	975–1208	1484	0.565	1.0	421.1	458.0	501.0
0.50	976–1172	1467	0.562	0.7	433.0	471.1	514.9
0.63	985–1174	1451	0.559	1.2	445.2	484.7	531.2
0.75	965–1195	1431	0.547	0.9	451.8	493.0	538.8
0.88	968–1170	1433	0.556	1.2	458.0	499.0	547.0
1	960–1200	1541	0.575	1.6	466.8	509.2	556.6
CsCl + CsI							
0.12	942–1175	1681	0.634	0.6	356.0	388.2	423.0
0.25	978–1170	1614	0.611	1.3	380.9	414.0	451.9
0.37	945–1176	1570	0.596	1.2	397.0	432.0	471.9
0.50	940–1180	1519	0.575	1.7	416.0	452.1	494.0
0.63	936–1177	1480	0.563	0.9	434.1	471.9	516.0
0.75	932–1173	1457	0.557	0.9	445.1	483.9	530.0
0.88	963–1168	1440	0.556	1.1	453.8	495.0	543.2

анионом в них остается таким же, как в кристалле [21, 22].

Из этого следует, что микроструктура расплава неоднородна. Она может быть представлена в виде ионных ассоциатов, в которых расстояние катион-анион такое же, как в кристалле при комнатной температуре, и менее плотно упакованных ионов во второй координационной сфере, заряд которых противоположен заряду ассоциата. Подобная асимметрия в расположении ионов приводит к поляризации и деформации ионов в ассоциате [23], что способствует стабилизации ионного расплава и потере дальнего порядка в расположении ионов. Возможно, именно ослабление связи катион-анион во второй координационной сфере ответственно за температурное изменение акустических свойств системы.

При постоянной температуре скорость звука уменьшается при увеличении в смесях концентрации компонента с большим размером аниона. Это видно из графиков рис. 1, где приведены величины скорости звука при 1100 К для всех составов смесей. Наблюдается хорошее соответствие этих данных результатам для смесей фторида цезия с другими его галогенидами [24]. Все изотермы отклоняются от линейных в сторону меньших значений скорости, причем тем значительнее, чем больше разница в размерах смешиваемых анионов,  $\Delta r$  (рис. 2).

Величины адиабатической сжимаемости смесей галогенидов натрия вычислены из представленных опытных данных по скорости звука и плотности [15, 25]. На рис. 3 приведены изотермы адиабатической сжимаемости. Они отклоняются

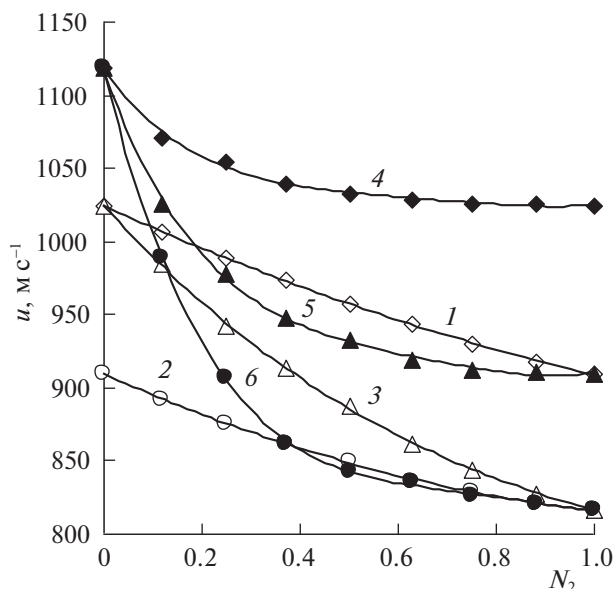


Рис. 1. Зависимости скорости звука при 1100 К от состава расплавленных смесей: CsCl–CsBr (1), CsBr–CsI (2), CsCl–CsI (3), CsF–CsCl (4) [24], CsF–CsBr (5) [24] и CsF–CsI (6) [24].

от линейных в сторону бóльших величин: наименьшие отклонения имеют место у смесей CsCl–CsBr с маленькой разницей в размерах анионов, наибольшие отклонения наблюдаются у CsF–CsI, где разница в размерах анионов максимальна.

Показателем идеального смешения компонентов раствора может служить аддитивное изменение молекулярной скорости звука (постоянной Рао [26]) от концентрации  $R_{ид} = R_1N_1 + R_2N_2$ , где  $R_1$  и  $R_2$  – постоянные Рао для индивидуальных компонентов смеси [27]. Для ионных расплавов независимость молекулярной скорости звука от температуры выполняется, как видно из табл. 2, если представить ее в виде  $R = u^{2/3}M/\rho$ , где  $M$  – масса моля солевого расплава [28].

Результаты исследования показывают, что имеют место отклонения экспериментальных величин молекулярной скорости звука от аддитивных значений в сторону меньших значений. Они составляют  $-0.21$ ,  $-0.91$  и  $-2.43\%$  для смесей CsCl–CsBr, CsCl–CsI и CsF–CsI, соответственно. Возможной причиной этих отклонений может быть изменение поляризации ионов при замене одного аниона на другой в дополнение к ионной поляризации в индивидуальных компонентах смеси, связанной с асимметрией в расположении ионов в результате плавления солей. Для проверки этой гипотезы предполагается исследовать акустические свойства смесей галогенидов щелочных металлов с общим катионом калия или натрия.

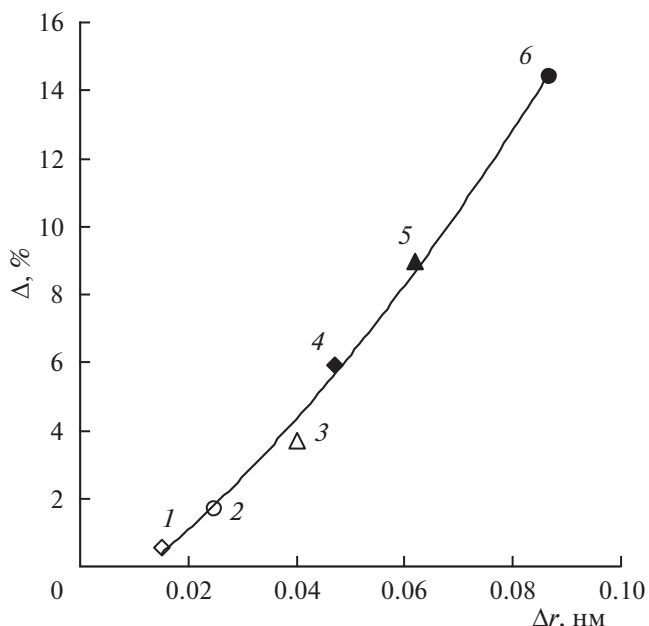


Рис. 2. Зависимость максимальных отклонений скорости звука от аддитивных значений,  $\Delta$ , при 1100 К для смесей: CsCl–CsBr (1), CsBr–CsI (2), CsCl–CsI (3), CsF–CsCl (4), CsF–CsBr (5) и CsF–CsI (6).

Таким образом, прецизионные измерения скорости звука в расплавленных смесях галогенидных солей с общим катионом цезия позволяют установить некоторые тонкости смешения

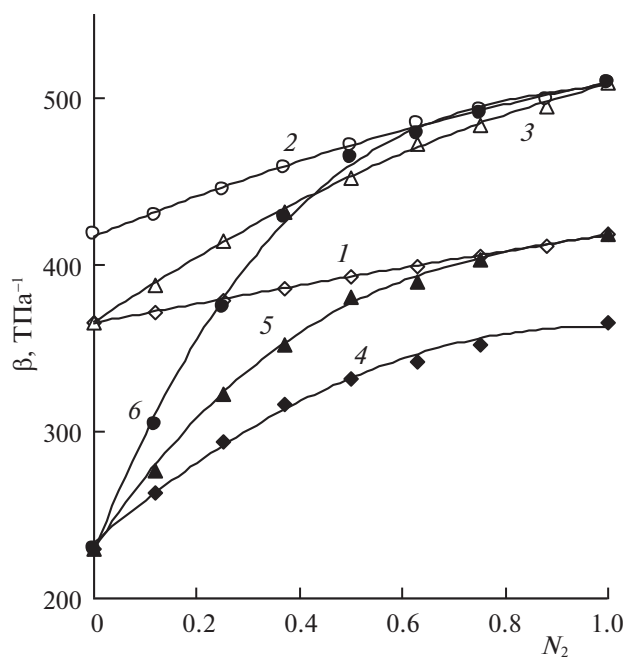


Рис. 3. Изотермы адиабатической сжимаемости смесей: CsCl–CsBr (1), CsBr–CsI (2), CsCl–CsI (3), CsF–CsCl (4), CsF–CsBr (5) и CsF–CsI (6) при 1100 К.

Таблица 2. Молекулярная скорость звука  $R$  расплавленных галогенидов цезия и их бинарных смесей

$T, K$	$R \times 10^{-3}, \text{см}^2/(\text{с}^2/3 \text{ моль}^1)$					
	CsCl	CsBr	CsI	0.5CsCl–0.5CsBr	0.5CsCl–0.5CsI	0.5CsBr–0.5CsI
950	—	—	165.5	144.2	151.9	155.9
1000	141.4	148.1	165.6	144.3	151.9	155.9
1050	141.4	148.1	165.7	144.3	152.0	156.0
1100	141.2	148.2	165.7	144.4	152.1	156.1
1150	141.2	148.3	165.6	144.5	152.1	156.2
1200	141.1	148.3	—	144.6	152.3	156.2

ионных систем с кулоновским типом межчастичного взаимодействия. Так, анализ концентрационных зависимостей скорости звука, адиабатической сжимаемости и постоянной Рао показал, что реальные акустические свойства смесей не складываются аддитивно из свойств индивидуальных компонентов. Разница между ними увеличивается по мере роста разницы между размерами смешиваемых анионов. Возможно, это является следствием поляризации ионов в результате неоднородной плотности упаковки ионов на микроуровне.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bockris J. O'M., Richards N.E. // Proc. Roy. Soc. 1957. V. 241A. № 1224. P. 44.
2. Sternberg S., Vasilescu V. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 6. P. 877.
3. Присяжный В.Д., Кириллов С.А., Василеску В.В. // Ионные расплавы. Киев: Наукова думка, 1974. Вып. 1. С. 167.
4. Smirnov M.V., Minchenko V.I., Bukharov A.N. // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. № 2. P. 213.
5. Stepanov V.P., Minchenko V.I. // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. № 3. P. 467.
6. Stepanov V.P., Minchenko V.I. // Ibid. 2013. V. 59. № 4. P. 250.
7. Stepanov V.P., Minchenko V.I. // Ibid. 2015. V. 87. № 8. P. 65.
8. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
9. Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Бродова И.Г. и др. Переработка лома и отходов цветных металлов в ионных расплавах. Екатеринбург: УрО РАН. 2005. 208 с.
10. Inoue T., Koch L. // Nuclear Engineering and Technology. 2008. V. 40. № 3. P. 183.
11. Cairns E.I., Stennenberg R.K. // Progr. High-Temperature Physics & Chemistry. Chem. Eng. Div. Argonne Nat. Lab. Oxford. 1973. V. 5. P. 63–124.
12. Блинкин В.Л., Новиков В.Н. Жидкосольевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978. 111 с.
13. Sood D.D. // Proc. Sympos. Chem. React. Non Aqueous Media & Molten Salts. Hederabad. 1980. P. 57.
14. Kubota K., Konomura M. // J. Atomic Energy Soc. Japan. 2002. V. 44. № 5. P. 393–398.
15. Smirnov M.V., Stepanov V.P. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. № 11. P. 1551.
16. Prissajnyi V., Vasilescu V., Sternberg S. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 6. P. 867.
17. Zuca S., Olteanu M. // Rev. Roum. Chim. 1968. V. 13. № 12. P. 1567.
18. Warren R.W. // Rev. Sci. Instrum. 1965. V. 36. № 6. P. 731.
19. Шишкин В.Ю., Мутяев В.С. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1982. Т. 18. № 11. С. 1917.
20. Reshetnikova N.V., Minchenko V.I., Khokhlov V.A. // EuChem 2004 Molten Salts Confer. (June 20–25. 2004, Piechowice, Poland): Proceedings—Wroclaw. 2004. P. 319.
21. Levy H.A., Agron P.A., Bredig M.A., Danford M.D. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1960. V. 79. № 11. P. 762.
22. Антонов Б.Д. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. С. 501.
23. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 2687.
24. Минченко В.И., Смирнов М.В., Степанов В.П. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1151.
25. Смирнов М.В., Шумов Ю.А., Степанов В.П. и др. // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1973. Вып. 19. С. 3.
26. Rao M.R. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 682.
27. Кудрявцев Б.Б. Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований. М.—Л.: ГИТТЛ, 1952. 324 с.
28. Higgs R.V., Litovitz T.A. // J. Amer. Acoust. Soc. 1960. V. 32. № 9. P. 1103.