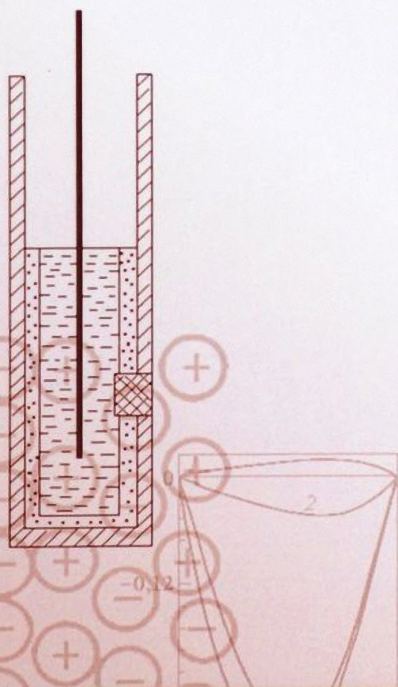


# ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ



А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова

**А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ,  
Е. Г. ФИРСОВА**

# **ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ**

---

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2017**

ББК 24.5я73

М 79

**Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г.**

**М 79** Электрохимия расплавленных солей: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2017. — 176 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-2506-8**

В учебном пособии изложены вопросы, связанные с электрохимией расплавленных солей (ионных расплавов), которая является теоретической основой производства большого числа металлов – алюминия, магния, лития, натрия, кальция, циркония и др. Ионные расплавы используются при рафинировании ряда металлов, синтезе тугоплавких соединений, производстве наноматериалов, в системах преобразования энергии. В учебном пособии в краткой форме рассмотрены физико-химические и термодинамические свойства расплавленных солей, особенности электрохимической кинетики, процессы электролиза, химические источники тока с применением расплавленных электролитов.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, изучающих такие предметы, как «Металлургия легких металлов», «Металлургия редких металлов», «Прикладная электрохимия», при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Цветная металлургия» и «Технология электрохимических производств».

ББК 24.5я73

**Рецензенты:**

*Л. Б. ЦЫМБУЛОВ* — доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией металлургии, начальник сектора пирометаллургии ООО «Институт Гипроникель»;

*А. И. ДЕМИДОВ* — доктор химических наук, профессор кафедры физико-химии и технологий микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2017

© А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова, 2017

© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2017

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
<b>1. Физико-химические свойства и строение</b>	
<b>расплавленных солей.....</b>	<b>9</b>
1.1. Общая характеристика структуры расплавленных солей.....	9
1.2. Плотность и молярный объем.....	16
1.3. Вязкость.....	19
1.4. Давление насыщенного пара расплавленных солей.....	26
1.5. Электропроводимость и числа переноса.....	32
<b>2. Электрохимическая термодинамика расплавленных</b>	
<b>солевых систем.....</b>	<b>44</b>
2.1. Электрохимические методы исследования	
термодинамических свойств расплавленных солей.....	44
2.1.1. Химические цепи с индивидуальными	
расплавленными солями.....	44
2.1.2. Химические цепи с расплавленными	
солевыми смесями.....	48
2.1.3. Концентрационные цепи с расплавленными	
электролитами.....	53
2.2. Электроды сравнения и ряды потенциалов	
в расплавленных солях.....	56
2.2.1. Электроды сравнения.....	57
2.2.2. Ряды потенциалов в расплавленных солях.....	63
<b>3. Термодинамические свойства расплавленных</b>	
<b>солевых смесей.....</b>	<b>68</b>
3.1. Активность, коэффициент активности, энергия Гиббса.....	68
3.2. Энтропия и энтальпия смешения.....	79
<b>4. Взаимодействие металлов с расплавленными солями.....</b>	<b>86</b>
4.1. Фазовые диаграммы систем «металл–расплавленная соль»...	87
4.2. Термодинамические свойства растворов металлов	
в расплавленных солях.....	89

4.3. Обменные процессы между расплавленными металлами и солями.....	92
4.4. Влияние состава солевой и металлической фаз на растворимость металлов в расплавленных солях.....	99
4.5. Механизм растворения металлов в расплавленных солях.....	104
<b>5. Кинетика электродных процессов в расплавленных солях...</b>	<b>107</b>
5.1. Особенности электрохимической кинетики в расплавленных солях.....	107
5.2. Двойной слой и его строение.....	111
5.3. Методы исследования электрохимической кинетики в расплавленных солях.....	120
<b>6. Электролиз и электродные процессы в расплавленных солях.....</b>	<b>127</b>
6.1. Процессы сплавообразования на жидких катодах.....	129
6.2. Процессы сплавообразования на твердых катодах.....	136
6.3. Электрокристаллизация металлов на твердых индифферентных электродах.....	140
6.4. Анодный эффект при электролизе расплавленных солей.....	143
<b>7. Химические источники тока с расплавленными электролитами.....</b>	<b>147</b>
<b>8. Коррозия металлов в расплавленных солях.....</b>	<b>157</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>163</b>
1. Хронология событий в развитии теоретической и прикладной электрохимии расплавленных солей в России .....	163
2. Рекомендуемая литература по электрохимии расплавленных солей.....	168

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимия расплавленных солей является теоретической базой электрометаллургии металлов и сплавов. С помощью электролиза расплавленных сред в нашей стране производятся весь алюминий, весь магний, а также литий, натрий, кальций, цирконий, целый ряд других металлов и сплавов. В настоящее время расплавленные электролиты находят применение при производстве наноматериалов, синтезе тугоплавких соединений, используются в системах преобразования энергии.

Первое место занимает производство алюминия – весь алюминий получают электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите. Этой технологии уже 130 лет. При электролизе расплавленных солей интенсивность процесса в 25–100 раз превышает интенсивность электролиза водных растворов. Вместе с тем высокотемпературные электрохимические процессы производства металлов связаны со значительным удельным расходом электроэнергии, повышенными капитальными и эксплуатационными затратами на охрану окружающей среды, особенно если электролизу подвергаются хлориды или фториды.

При производстве металлов электролизом расплавленных солей наблюдается большое разнообразие технологических процессов. К ним относятся: электролиз с получением на катоде жидкого металла (алюминий, магний, натрий, литий), электролиз с применением жидкого катода и образованием на катоде сплава с последующей вакуумной отгонкой получаемого металла (кальций, калий), электролиз с получением на катоде твердой фазы (титан, цирконий, другие тугоплавкие металлы). Наряду с производством первичных металлов все большее применение в электрохимии расплавленных солей находят такие процессы, как электролитическое

рафинирование металлов с целью получения конечного продукта более высокой чистоты, получение порошков, переработка вторичного сырья и отходов производства. При рафинировании тяжелых цветных металлов применяются процессы, протекающие с участием интерметаллических соединений этих металлов или металлов-примесей.

К числу расплавленных электролитов, часто называемых ионными расплавами, преимущественно относятся расплавленные галогениды металлов, соли кислородных кислот, щелочи, оксиды, халькогениды, а также системы, состоящие из этих компонентов. Важнейшей отличительной особенностью расплавленных электролитов по сравнению с водными растворами является отсутствие диэлектрического растворителя, что ведет к высокой концентрации ионов в единице объема, сильному межчастичному взаимодействию.

В 1800 г. итальянский физик А. Вольта сконструировал первый химический источник тока, что позволило начать изучение процессов, происходящих при пропускании тока через различные среды. Английский химик Г. Дэви (1807) впервые выделил металлические натрий и калий из их гидроксидов. Его ученик М. Фарадей сформулировал законы электролиза, впервые получил магний из хлоридных расплавов, ввел в научный оборот основные электрохимические термины. Электролиз криолитоглиноземных расплавов с целью производства алюминия связан с именами П. Эру и Ч. Холла (1886).

В России обширные исследования в области электрохимии расплавленных солей были начаты во втором десятилетии XX в. в петербургских Политехническом и Электротехническом институтах П. П. Федотьевым, Н. А. Пушиным и их учениками. Выполненные П. П. Федотьевым и В. П. Ильинским исследования процесса получения алюминия электролизом криолитоглиноземных расплавов (1912–1913) получили мировую известность.

Учебное пособие состоит из восьми небольших глав и приложения. В первой главе приводятся сведения о строении и физико-химических свойствах расплавленных солей. Кратко рассмотрены плотность, молярный объем, вязкость, давление насыщенного пара, электропроводимость, числа переноса индивидуальных расплавленных солей и их двойных смесей. Вторая глава посвящена электрохимическим методам исследования термодинамических свойств расплавленных солей. В главу включены также сведения об электродах сравнения и рядах потенциалов металлов в различных расплавленных средах.

В третьей главе обсуждаются сведения о термодинамических свойствах расплавленных солевых смесей, активности и коэффициенте активности компонентов, термодинамических функциях, характеризующих процесс смешения.

В четвертой главе приводятся необходимые сведения о взаимодействии металлов с расплавленными солями: фазовые диаграммы систем «металл–соль» для смесей щелочных и щелочноземельных металлов с их галогенидами, термодинамические свойства расплавов «металл–соль», окислительно-восстановительные процессы в расплавах.

Пятая глава содержит краткие сведения об особенностях электрохимической кинетики в процессах с участием расплавленных солей. В шестой главе рассмотрены процессы электролиза расплавленных солей при наличии жидких или твердых катодов, особое внимание уделяется процессам сплавообразования. Кратко обсуждаются электрокристаллизация на твердых индифферентных электродах и анодный эффект в расплавленных солях.

Седьмая глава посвящена возможностям применения расплавленных электролитов в первичных и перезаряжаемых источниках тока. В восьмой главе приводятся краткие сведения о коррозии конструкционных материалов, преимущественно металлов и сплавов, в важных в технологическом отношении расплавах.



В первом приложении мы впервые предприняли попытку в хронологической последовательности указать важнейшие события в развитии теоретической и прикладной электрохимии расплавленных солей в нашей стране. Указываются также события, происходившие в XIX веке в других странах, которые оказали особое влияние на развитие науки о расплавленных солях.

Во втором приложении приводятся списки монографий, относящихся к электрохимии расплавленных солей и опубликованных в России после 1990 г., т. е. в последние 25 лет. В отдельном списке указываются обзорные или обобщающие работы по этой тематике, опубликованные в русскоязычных журналах за тот же период. Подобные сводки публикуются впервые.

При написании учебного пособия авторы частично использовали материалы более ранних изданий: Морачевский А. Г., Юркинский В. П. Высокотемпературная электрохимия. Учебное пособие. Л.: Изд. ЛПИ, 1985. 85 с.; Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 240 с. Рекомендовано Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Физико-химические исследования металлургических процессов».

Технологии, связанные с электролизом расплавленных солей, излагаются в специальных курсах «Металлургия легких металлов», «Металлургия редких металлов», «Металлургия тугоплавких редких металлов», которые в том или ином объеме входят в программы подготовки бакалавров и магистров в области металлургии цветных металлов. Приводимые в данном учебном пособии сведения по электрохимии расплавленных солей могут быть полезны при изучении курса прикладной электрохимии студентами, специализирующимися в области технологии электрохимических производств. Ознакомление с предлагаемым учебным пособием требует знаний в области химической термодинамики и электрохимии в пределах общего курса физической химии.

# 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

## 1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

*Индивидуальные расплавленные соли.* Для большого числа индивидуальных расплавленных солей к настоящему времени имеются сведения о строении, полученные с помощью непосредственных структурных исследований (рентгенографические, нейтронографические, спектроскопические методы). Силы притяжения между ионами противоположных знаков и силы отталкивания между частицами одного знака заряда очень велики. Поэтому ближайшими соседями катиона должны быть анионы и наоборот. Чтобы получить представление об энергии, обуславливающей такое взаимное расположение катионов и анионов, можно оценить энергию его нарушения. Для соединений типа NaCl перенос катиона из положения, где он окружен анионами, в положение, где он будет окружен катионами, требует по электростатическим соображениям около  $840 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Для сравнения отметим, что теплота плавления хлорида натрия составляет  $28,03 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , теплота испарения –  $170,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Из приведенного примера видно, что при рассмотрении ближнего распределения ионов в расплавленной соли необходимо делать четкое различие между катионными и анионными местами.

Другой важный вывод, непосредственно вытекающий из результатов структурных исследований, сводится к тому, что расстояние катион–анион уменьшается при плавлении (табл. 1.1). Менее надежны данные о координационном числе (к. ч.) катиона в

расплавленной соли при плавлении. Для галогенидов щелочных металлов в твердом состоянии к. ч. равно шести. Согласно экспериментальным данным последних лет, для NaCl в расплавленном состоянии к. ч. равно  $5,8 \pm 0,1$ , для KCl – 6,1, для CsCl – 5,9. Для BaCl<sub>2</sub> в твердом состоянии к. ч. равно восьми, в жидком состоянии –  $7,7 \pm 0,2$ . Есть достаточные основания считать, что для хлоридов щелочных металлов и BaCl<sub>2</sub> к. ч. в расплаве очень близки к таковым в твердом теле.

Т а б л и ц а 1.1

**Расстояние между разноименными ионами ( $r_{+-}$ ) для ряда хлоридов в твердом и расплавленном состояниях (по данным Папатеодори, 1983)**

Соль	Агрегатное состояние	Температура, К	Расстояние $r_{+-} \cdot 10^{10}$ , м
NaCl	ж	1100	2,60
	тв	300	2,95
KCl	ж	1073	3,06
	тв	1049	3,26
RbCl	ж	1023	3,18
	тв	300	3,41
CsCl	ж	973	3,38
	тв	920	3,57
AgCl	ж	1083	2,55
	ж	783	2,60
	тв	300	2,97
CuCl	ж	713	2,30
	тв	300	2,34
BaCl <sub>2</sub>	ж	1298	3,10
	тв	300	3,18

Хлорид алюминия при плавлении образует молекулярную жидкость Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Образование молекулярных жидкостей характерно для многих легкоплавких галогенидов, например BiX<sub>3</sub>, InX<sub>3</sub>, GaX<sub>3</sub>, HgX<sub>2</sub>, SnX<sub>4</sub>, где X – Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>.

Значительно сложнее и менее изучена структура нитратных, карбонатных, сульфатных и других кислородсодержащих расплавов.

*Смеси расплавленных солей.* В зависимости от числа компонентов и заряда ионов можно выделить следующие группы солевых смесей.

1. Бинарные системы с симметричным зарядом и общим ионом:

а) все ионы имеют одинаковый заряд, например  $\text{NaCl-KCl}$ ,  $\text{NaBr-NaCl}$ ;

б) заряд ионов различен, например  $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ .

2. Бинарные системы с несимметричным зарядом и общим ионом, например  $\text{NaCl-CaCl}_2$ ,  $\text{KCl-MgCl}_2$ .

3. Взаимные системы, в которых две соли, не имеющие общего иона, образуют расплав с четырьмя ионами (тройные взаимные системы):

а) заряд ионов симметричен, например  $\text{KCl-NaBr}$ ;

б) заряд ионов несимметричен, например  $\text{NaCl-AlBr}_3$ .

4. Тройные системы, образованные из трех солей с общим анионом, например  $\text{LiCl-NaCl-KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ , или с общим катионом, например  $\text{LiBr-LiCl-LiF}$ .

5. Более сложные системы; к их числу прежде всего относятся взаимные системы, образующие расплав с числом ионов более четырех, а также четырехкомпонентные системы с общим анионом или катионом.

В рамках данного учебного пособия преимущественно будут рассматриваться первые две группы систем.

Остановимся прежде всего на особенностях понятия «идеальная смесь» применительно к ионным расплавам. В предложенной Темкиным модели совершенного (идеального) ионного раствора принимается, что расплав состоит только из ионов. Катионы и анионы имеют одинаковые размеры и заряды. Замена одного сорта катионов другим не сопровождается изменением энергии раствора. В равной степени это относится к замене одного сорта анионов другим. Таким образом, изменение энтальпии смешения и изменение объема при образовании совершенного раствора равны нулю:  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V = 0$ .

В целом раствор как бы состоит из двух подрешеток – катионной и анионной. Обмен местами между катионами и анионами исключается. Возрастание энтропии при образовании совершенного раствора складывается из возрастания энтропии, связанного с перестановкой катионов, и возрастания энтропии, обусловленного перестановкой анионов. Например, в случае смесей, содержащих соли одновалентных катионов и анионов,  $AX$  и  $BY$ , суммарное изменение энтропии, связанное с числом возможных конфигураций, можно выразить уравнением

$$\Delta S^{\text{ид}} = -R(n_A \ln x'_A + n_B \ln x'_B + n_X \ln x'_X + n_Y \ln x'_Y). \quad (1.1)$$

Здесь  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_X$ ,  $n_Y$  – числа молей указанных ионов в смеси, а величины  $x'_i$  – ионные доли, определяемые уравнениями

$$x'_A = n_A / (n_A + n_B), \quad x'_B = n_B / (n_A + n_B);$$

$$x'_X = n_X / (n_X + n_Y), \quad x'_Y = n_Y / (n_X + n_Y).$$

Поскольку  $\Delta G^{\text{ид}} = -T\Delta S^{\text{ид}}$ , с учетом уравнения (1.1) можно получить, пользуясь общими соотношениями, связывающими парциальные и интегральные величины, например для компонента  $AX$ :

$$\Delta \mu_{AX} = RT \ln x'_A x'_X \quad \text{и} \quad a_{AX} = x'_A x'_X.$$

Следовательно, в совершенном ионном растворе активность компонента равна произведению катионной и анионной долей ионов, из которых он состоит. Если соль при диссоциации дает  $v_+$  катионов и  $v_-$  анионов, ее активность определяется уравнением

$$a = (x'_A)^{v_+} (x'_X)^{v_-}.$$

Для бинарных смесей с общим катионом или анионом типа  $AX-BX$ ,  $AX-AY$ ,  $CX_2-DX_2$  активность компонентов равна их молярным долям, как у идеальных растворов неэлектролитов. Для солевых смесей типа  $CX_2-CY_2$ ,  $A_2Z-B_2Z$  активность компонента в соответствии

с моделью совершенного ионного раствора равна его молярной доле в квадрате.

Если в солевых смесях катионы имеют разные заряды (например,  $CX_2-AX$ ), то применять модель совершенного ионного раствора нецелесообразно, так как перемена местами  $C^{2+}$  и  $A^+$  не может происходить без изменения энергии раствора.

Рассмотренная модель является простейшей статистической моделью ионного раствора, ее принимают во внимание в основном при обсуждении вопросов, связанных со структурой ионных расплавов. При практическом анализе результатов термодинамических исследований, оценивая характер отклонений от идеального поведения, как правило, пользуются обычными представлениями об идеальном растворе, полагая для всех систем активность в нем равной молярной доле.

В большинстве случаев результаты расчета с помощью модели совершенного ионного раствора не согласуются с экспериментальными данными. Даже в простейших случаях (в смесях с общим анионом), если изменения структуры при смешении малы, т. е. число ближайших соседей не

меняется, катион-катионное отталкивание окажет влияние на величину энергетических эффектов при смешении. Это отталкивание может быть приближенно оценено с помощью схемы, приведенной на рис. 1.1. В левой части рисунка показано расположение ионов до смешения, в правой – после образования смеси. Изменение энергии отталкивания вследствие изменения расположения ионов можно представить следующим образом:

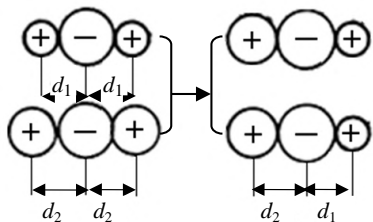


Рис. 1.1. Схема для оценки изменения катион-катионного отталкивания в расплавленных смесях с общим анионом

$$\Delta E = \frac{2e^2}{d_1 + d_2} - \frac{e^2}{2d_1} - \frac{e^2}{2d_2},$$

где  $e$  – заряд электрона. Такая оценка может быть сделана, если размеры ионов не слишком различаются по величине. Схема приводит к отрицательному значению изменения энергии при смещении. Однако только очень упрощенно можно рассматривать расплавленные соли как положительно и отрицательно заряженные ионы, испытывающие лишь кулоновские взаимодействия (отталкивания или притяжения). Экспериментальные и теоретические данные указывают на необходимость учитывать индивидуальные особенности расплавленных солей или особенности тех или иных групп расплавленных солей, другие виды взаимодействий. Так, в рассматриваемой схеме (см. рис. 1.1), кроме уменьшения энергии отталкивания катионов в бинарной смеси, можно ожидать дополнительного понижения энергии за счет изменения поляризации ионов. При асимметричном расположении (аналогично приведенному в правой части рис. 1.1) анион сильнее поляризуется катионом меньшего радиуса.

Отклонения от идеального поведения, особенно отрицательные, связываются обычно с процессами комплексообразования. Необходимо, однако, подчеркнуть, что вопрос о комплексообразовании в расплавленных солях существенно сложнее, чем в водных растворах. Главное отличие заключается в отсутствии обычного растворителя, из-за чего ионы, составляющие внешнюю сферу (чаще всего катионы щелочных металлов), не отделены от комплексного иона (преимущественно в анионной форме) сольватными оболочками. Вследствие этого такие ионы, находясь непосредственно во второй координационной сфере комплекса, вступают с ним в существенное (частично ковалентное) взаимодействие. Это ведет к образованию в расплавах сложных группировок с участием комплексных ионов.

Для комплексного иона в расплавленных солевых системах характерны:

- явление координации, а именно четко фиксируемое постоянство геометрического расположения ионов одного сорта вокруг другого – иона металла-комплексобразователя;

- специфичность состава, проявляющаяся в несовпадении формальной степени окисления металла-комплексобразователя и координационного числа и заключающаяся в заметной перестройке электронных оболочек взаимодействующих ионов с образованием хотя бы частично ковалентной связи;

- время жизни, превышающее время контакта несвязанных ионов и в принципе являющееся величиной постоянной, характеризующей термодинамические и кинетические свойства процесса диссоциации.

Совокупность этих свойств позволяет для ионных расплавов отграничить понятие дискретного комплексного иона от ассоциатов, представляющих собой совокупность частиц, которые при образовании раствора либо не перестраивают свои электронные оболочки, сохраняя структуру индивидуума, либо связываются чисто кулоновскими силами, и от групп «преимущественной координации», на которые нельзя распространить понятия о постоянстве термодинамических и кинетических характеристик процесса диссоциации или разупорядочения.

Таким образом, характеристика комплексного иона в расплавленных солях должна содержать в первую очередь описание геометрической структуры (центральный атом, координационное число, симметрия и т. п.), электронного строения, а также доступных измерению параметров, фиксирующих время жизни комплексного иона, которое превышает время простого контакта частиц вследствие теплового движения.

Все изложенное показывает, что для изучения процесса комплексобразования в ионных расплавах нужна обширная и разнообразная информация. Наряду со структурными,



спектроскопическими исследованиями весьма важны сведения о физико-химических и термодинамических свойствах смесей расплавленных солей – молярном объеме, вязкости, энтальпии смешения, электропроводимости.

## 1.2. ПЛОТНОСТЬ И МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ

Молярный объем ( $V_m$ ) представляет собой отношение массы одного моля индивидуального вещества или смеси веществ ( $M = \sum x_i M_i$ ) к плотности ( $\rho$ ):  $V_m = M/\rho$ . Таким образом, для вычисления молярного объема экспериментально определяется величина плотности. Как и для жидких металлических систем, при изучении плотности ионных расплавов применяют методы гидростатического взвешивания, пикнометрический (дилатометрический) и максимального давления в газовом пузырьке. Лучшим по точности и наиболее распространенным является метод гидростатического взвешивания. Погружаемое тело, преимущественно шарообразной формы, изготавливают из благородных металлов, молибдена, вольфрама, стали, кварца. Для летучих или неустойчивых на воздухе солей определение плотности проводят в пикнометрах из тугоплавкого стекла или кварца.

В подавляющем большинстве случаев зависимость плотности от температуры выражается с помощью линейного уравнения  $\rho = a - bT$ . В справочной литературе для оценки точности результатов измерений пользуются величиной стандартного отклонения:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y_{\text{эксп}} - y_{\text{выч}})^2}{n - p}},$$

где  $y_{\text{эксп}}$  и  $y_{\text{выч}}$  – экспериментальное и вычисленное (из уравнения, полученного методом наименьших квадратов) значения плотности или другого физико-химического свойства для каждой температуры;  $n$  – число экспериментальных точек;  $p$  – число коэффициентов в

уравнении. Значения стандартного отклонения выражаются в тех же единицах, что и рассматриваемое свойство. Наряду со стандартным отклонением для характеристики результатов исследований пользуются процентом точности. Он определяется как отношение стандартного отклонения к значению рассматриваемого свойства при средней температуре, т. е. в середине исследованного интервала температур, выраженное в процентах.

Молярный объем индивидуальных солей зависит от числа ионов в молекуле, их размеров, типа связи. Возрастание доли ковалентной связи приводит к уменьшению плотности и соответственно увеличению молярного объема. Соли, обладающие ионным строением, имеют обычно бóльшую плотность и меньший молярный объем, чем соли с молекулярной кристаллической решеткой. В табл. 1.2 приведены величины плотности и молярного объема ряда хлоридов при температурах, близких к температуре плавления, и при сопоставимых температурах. Переход от LiCl с преимущественно ионной связью к BeCl<sub>2</sub> сопровождается увеличением молярного объема более чем на 24 см<sup>3</sup>, что не может быть объяснено только появлением второго иона хлора. Большой молярный объем имеют такие молекулярные соединения, как BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>. В ряду хлоридов щелочных металлов молярный объем закономерно возрастает с ростом радиуса иона щелочного металла. Различие в молярных объемах между хлоридами калия и кальция, рубидия и стронция, цезия и бария невелико. Наличие второго иона хлора компенсируется увеличением кулоновского взаимодействия двухзарядного иона.

Большой интерес представляет изменение молярного объема ( $\Delta V_m$ ) при образовании бинарных смесей. Как известно, для идеальных систем молярный объем является аддитивным свойством, если состав системы выражать в молярных долях:

$$V_m^{\text{ид}} = x_1 V_1^\circ + x_2 V_2^\circ, \quad \Delta V_m^{\text{ид}} = 0.$$

Здесь  $V_1^\circ$  и  $V_2^\circ$  – молярные объемы чистых компонентов.

Таблица 1.2

**Плотность и молярный объем индивидуальных хлоридов**

Соль	$T^{\text{пл}},$ К	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	$V_{\text{м}}, \text{ см}^3$
LiCl	883	910	1,4904	28,45
		1170	1,4212	29,83
NaCl	1073	1080	1,553	37,67
		1170	1,504	38,90
KCl	1043	1060	1,5178	49,15
		1170	1,4537	51,32
RbCl	988	1000	2,2378	54,03
		1170	2,0877	57,91
CsCl	918	940	2,7681	60,84
		1170	2,5232	66,74
BeCl <sub>2</sub>	713	720	1,484	53,84
		—	—	—
MgCl <sub>2</sub>	987	1020	1,668	57,07
		1240	1,602	59,43
CaCl <sub>2</sub>	1055	1070	2,0740	53,52
		1240	2,0022	55,44
SrCl <sub>2</sub>	1148	1170	2,7132	58,42
		1240	2,6728	59,30
BaCl <sub>2</sub>	1235	1240	3,1704	65,70
		—	—	—
AlCl <sub>3</sub>	465	480	1,2094	110,26
GaCl <sub>3</sub>	350,7	360	2,034	86,56

В общем случае при образовании растворов расплавленных солей наблюдаются расширение, сжатие и подчинение правилу аддитивности. В отдельных случаях отмечаются положительно-отрицательные отклонения от идеального поведения. Анализ экспериментального материала показывает, что для солевых систем, диаграммы состояния которых эвтектического типа или характеризуются образованием непрерывного ряда твердых растворов, изотермы молярных объемов близки к аддитивным прямым. В случае, когда в системе образуются конгруэнтно-плавящиеся соединения, отмечаются значительные (как

положительные, так и отрицательные) отклонения от идеального поведения. Пример растворов со значительным отрицательным отклонением молярного объема – система  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ . Вблизи состава, соответствующего соединению  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , наблюдается минимум молярного объема (максимум плотности). В системах  $\text{PbCl}_2-\text{KCl}$ ,  $\text{CdCl}_2-\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2-\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2-\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2-\text{KCl}$  и других, в которых образуются конгруэнтно-плавящиеся соединения, отмечаются положительные отклонения объема от аддитивных значений. Для подавляющего большинства бинарных солевых систем с сильным взаимодействием между компонентами изменение объема положительно. Этот факт существенно отличает солевые системы от металлических, в которых образование интерметаллических соединений, как правило, сопровождается сжатием.

Положительные отклонения объема в ионных расплавах от аддитивных значений уменьшаются параллельно уменьшению радиуса иона-комплексобразователя (центрального иона). Величина  $\Delta V_m$  растет с ростом радиуса катиона щелочного металла (внешнесферный катион). Таким образом, в системах с образованием комплексных ионов избыточный объем тем больше, чем больше радиусы иона-комплексобразователя и внешнесферного катиона. С увеличением заряда катиона внешней сферы значение  $\Delta V_m$  резко уменьшается. Есть все основания считать, что на величине  $\Delta V_m$  существенно сказывается взаимодействие внешнесферных катионов с анионным комплексом.

Если геометрические размеры катионов позволяют им размещаться в пространстве между анионами, то наблюдается сжатие. Особенно сложной является концентрационная зависимость  $\Delta V_m$  для систем, один из компонентов которой склонен к ассоциации.

### 1.3. ВЯЗКОСТЬ

Одним из наиболее характерных свойств жидкостей, в том числе расплавленных солей, является *текучесть*. При перемещении одного

слоя жидкости относительно другого оказывается сопротивление, мерой которого, как известно, является величина коэффициента вязкости (внутреннего трения). Вязкость представляет собой коэффициент пропорциональности ( $\eta$ ) в уравнении Ньютона, связывающем тангенциальную силу  $F$ , прилагаемую к слою жидкости площадью  $S$ , чтобы обеспечить его равномерное движение относительно другого слоя с градиентом скорости  $dv/dz$ :  $F = \eta S(dv/dz)$ .

Таким образом, коэффициент вязкости, или просто вязкость, есть сила в ньютонах (Н), которую необходимо приложить к площади жидкости в  $1 \text{ м}^2$  для того, чтобы сообщить ей скорость в  $1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  по отношению к другой, параллельной площади жидкости, отстоящей от нее на расстоянии 1 м. В Международной системе единиц (СИ) единица вязкости называется паскаль-секунда (Па·с), так как  $1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} = 1 \text{ Па}$ . В справочной литературе еще широко пользуются для выражения вязкости пуазами (П) и сантипуазами (сП). Следует иметь в виду, что  $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П}$ ,  $1 \text{ сП} = 0,01 \text{ П}$ .

Величина, обратная вязкости, называется текучестью и имеет размерность в системе СИ ( $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Кроме рассмотренной выше динамической вязкости  $\eta$ , в гидродинамике пользуются кинематической вязкостью, которая определяется как отношение динамической вязкости к плотности жидкости:  $\nu = \eta/\rho$ .

В системе СИ единица кинематической вязкости обозначается  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . В справочной литературе кинематическая вязкость часто выражается в стоксах (Ст):  $1 \text{ Ст} = 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Вязкость относится к числу свойств, весьма чувствительных к структурным изменениям в жидкости. Ее измерение важно с точки зрения изучения структуры расплавов. Одновременно вязкость является одной из важнейших технологических характеристик электролита, ее необходимо знать для оценки массо- и теплообмена в реакторах и электролизерах.

Вязкость расплавленных солей изменяется в широких пределах, она возрастает на несколько порядков при переходе от галогенидов щелочных металлов к силикатным расплавам. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей близка к вязкости воды и водных растворов.

При экспериментальном определении вязкости солевых расплавов в основном применяют капиллярный и осцилляционный методы. Капиллярный метод основан на измерении времени истечения  $\tau$  определенного объема жидкости  $V$  через капилляр с известными величинами радиуса  $r$  и длины  $l$  при неизменной разности давлений  $\Delta p$  на его концах. Вязкость рассчитывают по закону Пуазейля:

$$\eta = \pi r^4 \Delta p \tau / 8 V l.$$

Обычно капиллярные вискозиметры калибруют с помощью жидкостей с известной вязкостью. Если объем жидкости, протекающей через капилляр, постоянен, то это уравнение упрощается:  $\eta = k \Delta p \tau$ , где  $k$  – константа, определяемая в опытах с калибровочными жидкостями. Калибровочная кривая в координатах  $\eta - \Delta p \tau$  представляет собой прямую линию. Константа прибора учитывает все изменения геометрических размеров капилляров, связанные с изменением температуры. Для калибровки можно использовать расплавленные  $KNO_3$  (630–740 К),  $KCl$  (1060–1200 К). Применение капиллярного метода для определения вязкости солевых расплавов ограничивается возможностями изготовления вискозиметра, прежде всего самого капилляра, устойчивого к воздействию расплавов.

Более широко при исследовании вязкости расплавленных солей применяются осцилляционные методы, основанные на изучении периода и амплитуды затухания колебаний различных тел, подвешенных на упругой нити. Чаще всего используют маятниковые вискозиметры двух модификаций. В одной из них решается внутренняя гидродинамическая задача затухания колебаний полого

цилиндра, заполненного исследуемым расплавом; в другой – внешняя гидродинамическая задача затухания колебаний сферического тела в жидкости\*. При работе с осцилляционными маятниковыми вискозиметрами необходимо точно знать момент инерции подвесной системы. Его непосредственное определение при высоких температурах довольно сложно, и поэтому обычно прибор калибруют по расплавам с известной вязкостью. Момент инерции подвесной системы наряду с другими геометрическими факторами входит в этом случае в константу прибора, используемую затем в расчетах вязкости солевых расплавов.

Точность в определении вязкости с помощью капиллярного вискозиметра оценивается в 1,5%, а с помощью маятниковых вискозиметров лежит в пределах от 2 до 5%.

Зависимость вязкости от температуры в справочной литературе выражается следующим образом:

$$\eta = a + bT + cT^2 + dT^3,$$

или

$$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta / RT).$$

В этих уравнениях  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $\eta_0$ ,  $E_\eta$  – постоянные величины, определяемые на основании экспериментальных данных. Величину  $E_\eta$  называют обычно энергией активации вязкого течения. В оригинальных работах температурную зависимость вязкости часто выражают в виде уравнения  $\lg \eta = A + (B/T)$ , где  $A$  и  $B$  – постоянные величины для изученного интервала температур.

Весьма детально изучена вязкость таких типичных ионных жидкостей, как индивидуальные галогениды щелочных металлов. За исключением фторидов вязкость галогенидов щелочных металлов мало меняется при изменении катионного состава, хотя имеется

---

\* Более подробно о методах и результатах исследований вязкости см.: Смирнов, М. В. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей / М. В. Смирнов, В. А. Хохлов, А. А. Антонов. — М.: Наука, 1979. — 101 с.

некоторая тенденция к увеличению вязкости по мере возрастания размера катионов. В рядах солей с одинаковыми катионами вязкость уменьшается по мере возрастания радиуса галогенидного иона. Однако было бы неправильно считать, что во всех случаях вязкость возрастает по мере увеличения размера (массы) частиц, особенно анионов. Ниже для сравнения приведены величины вязкости и энергии активации трех индивидуальных солей при 1240 К:

Соль	$r_{Me^{z+}} \cdot 10^{10}, \text{ м}$	$\eta \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{с}$	$E_\eta, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
CsCl	1,65	0,70	23,8
BaCl <sub>2</sub>	1,43	3,83	48,5
LaCl <sub>3</sub>	1,22	3,97	61,7

Есть все основания заключить, что в вязком течении расплавов наряду с элементарными частицами участвуют более сложные группировки, вероятность образования которых тем больше, чем сильнее катионы и анионы взаимодействуют между собой. В работах Смирнова с сотрудниками предложена модель автокомплексного строения индивидуальных расплавленных галогенидов щелочных металлов. Модель базируется на изменениях, происходящих при плавлении кристаллов этих солей. Уже при повышенных температурах в кристаллической решетке образуется большое число вакансий, вызывающих искажение симметрии во взаимном расположении частиц. Скачкообразное увеличение молярного объема при плавлении кристаллов (на 10–30%) еще больше повышает энергетическую неравнозначность одноименных ионов.

Как уже отмечалось (см. табл. 1.1), процесс плавления сопровождается уменьшением расстояний между разноименными ионами по сравнению с кристаллом при близких к точке плавления температурах и увеличением расстояний между одноименно заряженными частицами. Изменение расстояний и нарушение симметрии во взаимном расположении частиц ведут к тому, что на ион-ионное взаимодействие накладывается ион-дипольное, связанное



с различной поляризуемостью электронных оболочек ближайших соседей. Становится энергетически выгодным координирование более поляризуемых ионов вокруг менее поляризуемых. Является дискуссионным вопрос, в какой мере возникающие в индивидуальных расплавленных солях группировки можно назвать комплексными соединениями, учитывая указанные ранее их характерные особенности. Тем не менее есть все основания говорить о наличии локальной упорядоченности, оказывающей влияние на вязкость и другие транспортные свойства индивидуальных расплавленных солей.

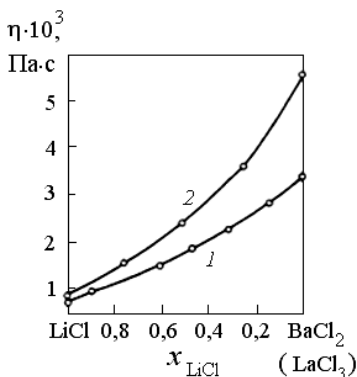


Рис. 1.2. Вязкость расплавленных смесей LiCl–BaCl<sub>2</sub> при 1270 К (1) и LiCl–LaCl<sub>3</sub> при 1170 К (2)

Добавление к хлоридам щелочных металлов хлоридов поливалентных металлов ( $BaCl_2$ ,  $LaCl_3$ ) ведет к значительному возрастанию вязкости солевых смесей. Наблюдаемые при этом отрицательные отклонения вязкости от ее значений, рассчитанных по правилу аддитивности, больше, чем у смесей хлоридов щелочных металлов (рис. 1.2).

В галогенидных смесях  $MeX-MeY$  вязкость расплавов отклоняется от ее аддитивных величин в сторону меньших значений. Эти отклонения растут с увеличением разности между радиусами анионов, причем тем сильнее, чем меньше размер общего катиона.

Следует отметить, что математическое выражение, связывающее вязкость смеси с вязкостью чистых компонентов, даже при полном отсутствии взаимодействия между ними пока не установлено. Вязкость не является аддитивным свойством, и выводы на основании анализа отклонений от аддитивных значений могут носить только качественный характер. Согласно Курнакову, для систем с не взаимодействующими компонентами изотермы вязкости слегка выпуклы к оси состава. Наиболее близки к такого рода системам расплавы CsBr–CsI, CsCl–CsBr. Если диаграмма состояния системы характеризуется образованием конгруэнтно-плавящихся соединений, то на изотермах вязкости можно ожидать наличия сингулярных максимумов. Это наблюдается для расплавов систем KCl–MgCl<sub>2</sub>, NaF–AlF<sub>3</sub>.

Известно, что динамическая вязкость жидкости связана с ее удельным объемом  $v$  уравнением Бачинского:

$$\eta = C / (v - \omega), \quad (1.2)$$

где  $C$  и  $\omega$  – постоянные величины для каждой жидкости в определенном интервале температур. Уравнение (1.2) хорошо выполняется и для ионных жидкостей. Как показали Смирнов и Хохлов, в случае расплавленных галогенидов щелочных металлов наблюдается линейная зависимость обратной величины вязкости от их удельного объема, что непосредственно вытекает из уравнения (1.2).

Величине  $\omega$  в уравнении Бачинского обычно приписывают смысл объема, занимаемого частицами жидкости. Разность  $v - \omega$  отождествляется со «свободным объемом». Для расплавленных галогенидов щелочных металлов величина  $\omega$  составляет 85–95% удельного объема при температуре плавления. Процесс плавления сопровождается для солей этого класса увеличением объема на 15–30%.

Уравнение (1.2) остается в силе, если вместо удельного объема пользоваться молярным объемом жидкости  $V_m$ .

## 1.4. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Термодинамические свойства пара, находящегося в равновесии с солевой фазой, характеризуются целым рядом особенностей. Элементарной частицей насыщенного пара является молекула. При равновесии переход соли из жидкого в парообразное состояние и обратно сопровождается перестройкой ее структуры: ионы или комплексы ионов (жидкая фаза) дают молекулярные формы (пар). Обратное явление наблюдается при переходе из парообразного состояния в жидкое. Такие перестройки связаны с существенными энергетическими изменениями. Температура кипения и энтальпии испарения для типичных расплавленных солей довольно велики (табл. 1.3). Изменение энтропии сохраняет приблизительно постоянное значение.

Для многих солей парообразное состояние является единственным состоянием, в котором элементарной структурной единицей является молекула.

Для расплавленных солей весьма характерна ассоциация в паровой фазе. Наиболее типичным видом ассоциации является димеризация. Тримеры и более сложные молекулярные формы характерны преимущественно для молекул, содержащих легкие катионы (литий) или анионы (фтор). В ряду галогенидов одной группы ассоциация убывает при переходе к элементу более высокого периода. Эта закономерность особенно четко выражена для насыщенного пара всех галогенидов щелочных металлов (табл. 1.4).

В двух- и многокомпонентных системах, кроме молекулярных форм, характерных для чистых компонентов, следует ожидать образования комплексных молекул. Масс-спектрометрическое исследование пара в системах из двух галогенидов щелочных металлов указывает, например, на образование таких молекулярных форм, как  $\text{LiNaF}_2$  (в системе  $\text{LiF-NaF}$ ),  $\text{NaAlCl}_4$  (в системе  $\text{NaCl-AlCl}_3$ ) и т. д.

Т а б л и ц а 1.3

**Термодинамические характеристики процесса испарения при  
нормальной температуре кипения**

Соль	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\Delta H^{\text{исп}},$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^{\text{исп}},$ $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K})^{-1}$
LiF	1954	213,4	109,2
LiCl	1655	150,6	100,0
LiBr	1583	148,1	93,6
LiI	1443	170,7	118,3
NaCl	1738	170,3	98,0
NaBr	1665	159,0	95,5
NaI	1577	159,4	101,1
KCl	1680	163,2	97,1
RbCl	1654	165,7	100,2
MgCl <sub>2</sub>	1691	136,8	81,0

Т а б л и ц а 1.4

**Содержание полимерных частиц в парах индивидуальных  
галогенидов щелочных металлов (по данным Эмонса)**

Соль	Интервал температур, K	Содержание, %		
		димеры	тримеры	тетрамеры
NaCl	874–1406	40–60	1	0,1
KCl	872–1404	20–35	0,5	–
RbCl	868–1429	15–25	0,2	0,02
CsCl	815–1436	10	0,35	–
RbBr	770–1050	10–30	–	–
CsBr	710–960	5–18	–	–
NaI	880–1120	20–45	0,7	0,05
KI	800–1060	10–28	0,25	–
RbI	850–1050	15–30	0,15	–
CsI	720–1080	5–22	–	–

Наряду с молекулярными формами в насыщенном паре над расплавленными электролитами имеется некоторое количество ионов. В насыщенном паре над жидкими галогенидами щелочных металлов возможно существование следующих видов ионов: простых ( $A^+$ ,  $X^-$ ), сложных ( $A_2X^+$ ,  $AX_2^-$ ) и тяжелых ( $A_3X_2^+$ ,  $A_2X_3^-$ ). Преобладающими являются сложные трехъядерные ионы, концентрации простых ионов значительно ниже. Содержание тяжелых ионов на 4–5 порядков ниже, чем сложных ионов. Таким образом, электрохимические свойства, электропроводимость паровой фазы определяются сложными ионами  $A_2X^+$  и  $AX_2^-$ . Концентрация этих ионов очень невелика, но все же пары галогенидов щелочных металлов по электропроводимости приближаются к слабым электролитам.

При рассмотрении таких свойств, как давление пара, его состав, нет смысла учитывать наличие ионов в паре вследствие незначительности их концентраций по сравнению с молекулярными формами, однако изучение термодинамических свойств ионов в паре может дать полезную информацию о термодинамических свойствах ионов в расплавах, находящихся в равновесии с паровой фазой.

Экспериментальные исследования паровой фазы в равновесии с индивидуальной расплавленной солью требуют определения при ряде температур давления насыщенного пара и молекулярных форм, в которых присутствует данная соль в паре. Изучение паровой фазы двухкомпонентных и более сложных систем также сводится к определению давления насыщенного пара и его состава. Однако, обсуждая вопрос о составе пара в этом случае, необходимо подчеркнуть различие между понятиями «аналитический состав пара» (брутто-состав пара) и «истинный состав пара». Под аналитическим составом понимается содержание компонентов в паре, найденное в предположении, что пар состоит только из молекул исходных компонентов, т. е. для двухкомпонентной системы из двух молекулярных форм. Истинный состав учитывает долю всех равновесных молекулярных форм, которые существуют в паре.

Аналитический состав определяется экспериментально анализом насыщенного пара, образовавшегося над расплавом и затем сконденсированного. При этом предполагается, что состав жидкой фазы при испарении практически не изменяется, а в конденсате все компоненты насыщенного пара собираются полностью. Более сложным является определение истинного состава пара. Прежде чем обсуждать этот вопрос, остановимся на методах исследования паровой фазы в солевых системах.

При определении давления насыщенного пара над индивидуальными расплавленными солями или их смесями особенно важно все методы разделить на две группы: а) методы, приводящие к правильным результатам независимо от процессов ассоциации в паровой фазе; б) методы, дающие правильные результаты лишь в случае, когда пар образован простыми молекулами или когда учитывается сложный состав пара, определенный независимыми методами. Как уже отмечалось при рассмотрении металлических систем\*, к первой группе относятся статические методы, включая квазистатический метод точек кипения.

Наиболее распространенным из числа статических методов при исследовании солевых систем является метод с мембранным нульманометром. Метод используют не только при изучении равновесия между паровой и конденсированной фазами, но и в тех случаях, когда с изменением температуры гетерогенная система переходит в гомогенную при полном испарении конденсированных фаз. В последнем случае, зная объем реакционной камеры и весовое количество перешедшего в пар вещества, можно определить дополнительно плотность ненасыщенного пара.

При исследовании солевых систем изотенископным методом в качестве манометрической жидкости целесообразно использовать расплавленные металлы. Так, при изучении процессов димеризации

---

\* См.: Морачевский, А. Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов : учебное пособие / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. — СПб. : Лань, 2016. — 240 с.

галогенидов алюминия применялся изотенископ с расплавленным оловом.

Учитывая столь типичные для солевых систем явления ассоциации в паровой фазе, интересен оптико-тензиметрический метод изучения равновесий. Метод основан на комбинации в рамках одного прибора статического метода для измерения давления и спектрофотометра для анализа пара. Во многих случаях использование оптических методов позволяет по изменению окраски пара сделать заключение о качественном составе пара, а по величине оптической плотности получить количественные данные.

При измерении давления насыщенного пара над расплавленными солевыми системами может быть применен метод точек кипения в его изобарическом или изотермическом вариантах. При изучении двухкомпонентных систем метод позволяет не только измерить общее давление, но и при необходимости по анализу конденсата определить брутто-состав пара.

При использовании динамического метода потока могут быть определены плотность пара, его брутто-состав, если предусмотрена возможность анализа конденсата. При изучении давления пара над расплавленными солевыми смесями могут быть применены также кинетические методы. В табл. 1.5 сопоставлены интервалы давлений, в которых целесообразно применять тот или иной метод при изучении равновесий «солевой расплав–пар».

Строгим методом определения истинного состава пара было бы составление уравнений, связывающих парциальные давления всех принципиально возможных в данной системе веществ с экспериментально изучаемыми свойствами этой системы. Совместное решение такой системы уравнений позволило бы сразу получить ответ на вопрос о том, какие из молекулярных форм содержатся в паре в сравнимых количествах, а какими можно пренебречь. Однако составление системы уравнений, включающей большое число неизвестных парциальных давлений, соответствующих молекулярным формам, затруднено тем, что число

Т а б л и ц а 1.5

**Сравнение различных методов определения давления насыщенного пара в солевых системах (по Суворову)**

Методы	Интервал давлений		Определяемое свойство
	мм рт. ст.	Па	
Статические:			
мембранный, изотенископный	от 1 и выше	от 1,33·10 <sup>2</sup> и выше	<i>p</i>
оптико-тензиметрический	от 1 и выше	от 1,33·10 <sup>2</sup> и выше	<i>p, D</i>
квазистатический метод точек кипения	0,1–500	13,3–6,65·10 <sup>4</sup>	<i>p, x</i>
Динамический			
метод потока	10 <sup>−2</sup> –10 <sup>2</sup>	1,33–1,33·10 <sup>4</sup>	$\Delta m/V, x$
Кинетические:			
Лэнгмюра	10 <sup>−7</sup> –10 <sup>−3</sup>	1,33·10 <sup>−1</sup>	<i>p</i> · <i>M</i> <sup>1/2</sup>
эффузионный	10 <sup>−5</sup> –10 <sup>−2</sup>	1,33·10 <sup>−3</sup> –1,33	<i>p</i> · <i>M</i> <sup>1/2</sup>
торзионный	10 <sup>−5</sup> –10 <sup>−1</sup>	1,33·10 <sup>−3</sup> –13,3	<i>p</i>
эффузионно-торзионный	10 <sup>−5</sup> –10 <sup>−2</sup>	1,33·10 <sup>−3</sup> –1,33	<i>p, p</i> · <i>M</i> <sup>1/2</sup>

Примечание.  $p$  – давление насыщенного пара;  $D$  – его оптическая плотность;  $x$  – брутто-состав;  $\Delta m/V$  – плотность пара;  $M$  – молярная масса.

экспериментально изучаемых свойств мало. Как видно из табл. 1.5, ни один из методов не дает возможности получить для насыщенного пара характеристики более чем двух свойств. Это значит, что один какой-либо метод изучения насыщенного пара позволяет получить не более двух независимых уравнений, связывающих парциальные давления с изучаемым свойством системы. Если этого недостаточно, необходимо использовать для исследования два или несколько



методов. Например, в интервале от 13,3 до  $1,33 \cdot 10^4$  Па целесообразно объединить данные, полученные методом кипения ( $p, x$ ) и методом потока ( $\Delta m/V, x$ ).

Во всех случаях, когда наблюдаются процессы ассоциации, для вычисления термодинамических характеристик конденсированной фазы необходимо знать истинный состав насыщенного пара.

## 1.5. ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ И ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

Электропроводимость относится к числу наиболее изученных свойств расплавленных солей. Величина электропроводимости индивидуальной расплавленной соли тесно связана с природой химической связи в ней, структурными изменениями при плавлении. Исследование зависимости электропроводимости от состава солевой смеси позволяет в какой-то мере судить о характере межчастичного взаимодействия, составе комплексных ионов. Весьма важно прикладное значение изучения электропроводимости ионных расплавов в связи с их широким применением в различных электрохимических производствах.

К настоящему времени подробно исследована электропроводимость хлоридных расплавов, включая их бинарные и более сложные смеси. Значительно хуже изучена электропроводимость бромидных, иодидных и особенно фторидных систем. Из числа кислородсодержащих соединений хорошо изучена электропроводимость нитратных расплавов. Значительно менее исследованы числа переноса ионов в расплавленных солях.

### *Электропроводимость индивидуальных расплавленных солей.*

*Удельная электропроводимость.* Определение электропроводимости сводится к измерению электрического сопротивления расплава, находящегося между двумя электродами, чаще всего с помощью моста переменного тока. Количественной характеристикой проводимости ионного расплава, как и водного электролита, является

величина удельной электропроводимости (удельной электрической проводимости). Удельная электропроводимость ( $\kappa$ ) в системе СИ выражается в  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$  ( $\text{См}$  – сименс,  $\text{Ом}^{-1}$ ), часто употребляется размерность  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Следует иметь в виду:  $1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1} = 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 100 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ . Как правило, постоянную измерительной ячейки ( $k, \text{м}^{-1}$ ) определяют, измеряя омическое сопротивление расплавленного электролита с известной удельной электропроводимостью  $\kappa_1$ :  $k = R_1 \kappa_1$ . Электропроводимость исследуемого расплава  $\kappa_x$  является величиной, обратной измеренному сопротивлению  $R_x$ :  $\kappa_x = k/R_x$ . Величина  $k$  может быть определена и непосредственно из геометрических размеров ячейки как отношение расстояния между электродами к площади их эффективной поверхности. Для получения надежных результатов при определении электропроводимости весьма важны конструкция ячейки, применяемые материалы, частота переменного тока. В последнее время при измерениях электропроводимости хорошо проводящих расплавленных солей наибольшее распространение получили ячейки капиллярного типа. Электродные пространства в них соединены капиллярными трубками из материала с очень малой проводимостью (рис. 1.3). Константы ячеек такого типа достаточно велики, практически не зависят от положения электродов, температуры. Высокие значения констант дают возможность использовать при измерениях сопротивления выпускаемые промышленностью мосты переменного тока. Измерения проводятся на частоте переменного тока 50 кГц. Такая частота позволяет избежать возникновения поляризационной емкости на границе «электрод–расплав», которая могла бы исказить результаты измерений, если применять относительно низкие частоты.

При исследованиях хлоридных, бромидных, иодидных расплавов для изготовления капилляров пригодны плавленый кварц и спеченный оксид алюминия (алунд, корундиз). При изучении фторидных расплавов лучшим материалом является монокристаллический оксид магния.

Из числа электродных материалов в галогенидных расплавах наиболее устойчивы платина, молибден, вольфрам, тантал, графит.

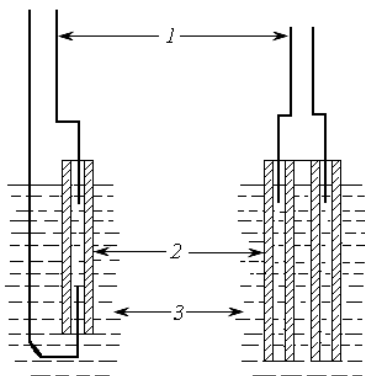


Рис. 1.3. Ячейки для измерения электропроводности расплавленных солей:  
1 – электроды; 2 – капилляры;  
3 – солевой расплав

Константы ячеек рекомендуется определять при температурах опыта с помощью расплавленных солей, электропроводность которых хорошо известна. Смирнов и Хохлов в интервале температур 893–1023 К использовали расплавленный хлорид лития, при более высоких температурах – хлориды натрия и калия. При температурах 630–740 К можно применять нитрат калия. Зависимость удельной электропроводности расплавленных солей от температуры описывается с помощью уравнений

$$\kappa = a + bT; \kappa = a + bT + cT^2; \kappa = a + bT + cT^2 + dT^3.$$

Удельная электропроводимость зависит от заряда, подвижности ионов, их количества в единице объема. За исключением молекулярных соединений, подобных хлориду бериллия или галогенидам ртути, расплавленные соли имеют достаточно высокую электропроводимость. Так, например, удельная электропроводимость расплавленных нитратов вблизи температуры плавления равна 50–200 См·м<sup>-1</sup>. Для сравнения укажем, что для 15%-ного раствора NaCl в воде  $\kappa = 16,42$  См·м<sup>-1</sup>, для 10%-ного раствора NaOH  $\kappa = 30,9$  См·м<sup>-1</sup>.

Особенно велика электропроводимость расплавленных галогенидов щелочных металлов (табл. 1.6). В то же время для расплавленных BeCl<sub>2</sub> и ZnCl<sub>2</sub> удельная электропроводимость очень мала: она равна соответственно 0,181 См·м<sup>-1</sup> (730 К) и 0,268 См·м<sup>-1</sup> (600 К). С ростом температуры удельная электропроводимость растет (табл. 1.7).

Т а б л и ц а 1.6

**Удельная электропроводимость ( $\kappa$ ,  $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) расплавленных галогенидов щелочных металлов при температурах на 5–20 К выше температуры плавления**

Катион	Анион			
	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\text{Li}^+$	8,662 (1150 K)	5,864 (910 K)	4,733 (830 K)	3,967 (760 K)
$\text{Na}^+$	4,937 (1270 K)	3,596 (1080 K)	2,922 (1030 K)	2,259 (940 K)
$\text{K}^+$	3,584 (1140 K)	2,203 (1060 K)	1,639 (1020 K)	1,321 (980 K)
$\text{Rb}^+$	–	1,520 (1000 K)	1,125 (970 K)	0,879 (930 K)
$\text{Cs}^+$	2,560 (1010 K)	1,167 (940 K)	0,826 (920 K)	–

Т а б л и ц а 1.7

**Удельная электропроводимость ( $\kappa$ ,  $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) расплавленных хлоридов щелочных металлов при различных температурах**

Температура, К	Хлориды				
	$\text{LiCl}$	$\text{NaCl}$	$\text{KCl}$	$\text{RbCl}$	$\text{CsCl}$
960	6,119	–	–	–	1,231
1000	6,309	–	–	1,520	1,355
1040	6,486	–	–	1,634	1,474
1080	–	3,596	2,255	1,742	1,588
1120	–	3,723	2,352	1,843	1,698
1160	–	3,842	2,439	1,937	1,802
1200	–	3,954	2,517	2,023	–

При одной и той же температуре удельная электропроводимость галогенидов щелочных металлов уменьшается с увеличением радиуса как катиона, так и аниона.

*Молярная электропроводимость.* При теоретическом анализе процессов переноса в ионных расплавах важна молярная электропроводимость ( $\Lambda$ ,  $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$ ), вычисляемая как произведение удельной электропроводимости на объем одного моля:  $\Lambda = \kappa V_M$ . В этом случае исключается влияние разного числа элементарных частиц в единице объема. Зависимость молярной электропроводимости от температуры обычно выражается уравнением

$$\Lambda = A_{\Lambda} \exp(-E_{\Lambda}/RT),$$

где  $A_{\Lambda}$  и  $E_{\Lambda}$  – постоянные величины, определяемые из экспериментальных данных, причем  $E_{\Lambda}$  часто называют энергией активации электропроводимости.

Молярная электропроводимость расплавленных хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов монотонно уменьшается при переходе от литиевых солей к цезиевым, фториды этой закономерности не подчиняются. Величины молярной электропроводимости хлоридов щелочных металлов сопоставлены в табл. 1.8. Иная картина наблюдается для элементов других групп Периодической системы. Так, например, во второй группе при переходе от хлоридов бериллия к хлоридам бария электропроводимость возрастает (табл. 1.9). Как уже упоминалось,  $\text{BeCl}_2$  относится к числу молекулярных соединений, его электропроводимость очень мала (при 750 К  $\Lambda = 0,0216 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$ ). Доля ионной связи в хлориде магния уже довольно велика. Согласно Делимарскому, увеличение электропроводимости при переходе от  $\text{MgCl}_2$  к  $\text{BaCl}_2$  связано с увеличением степени диссоциации солей в расплавленном состоянии.

### ***Электропроводимость расплавленных солевых смесей.***

*Удельная электропроводимость.* Изменение соотношения концентраций компонентов бинарной системы позволяет в широких пределах регулировать электропроводимость расплава и проследить влияние на нее изменения энергии межатомного взаимодействия.

Резкий скачок величины удельной электропроводимости при фазовых превращениях позволяет использовать ее измерения при построении диаграмм плавкости солевых систем.

Т а б л и ц а 1.8

**Молярная электропроводимость ( $\Lambda \cdot 10^{-1}$ ,  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$ )  
хлоридов щелочных металлов при различных температурах**

Температура, К	Хлориды				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
960	176,6	—	—	—	75,5
1000	184,3	—	—	82,1	84,4
1040	191,8	—	—	89,8	93,3
1080	—	135,4	111,6	97,2	100,2
1120	—	142,1	118,2	104,6	110,9
1160	—	148,8	124,6	111,7	119,8
1200	—	155,3	130,6	118,7	—

Т а б л и ц а 1.9

**Молярная электропроводимость ( $\Lambda \cdot 10^{-1}$ ,  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$ )  
хлоридов элементов второй группы Периодической системы  
при различных температурах**

Температура, К	Хлориды			
	$\text{MgCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{SrCl}_2$	$\text{BaCl}_2$
1080	68,98	115,1	–	–
1120	74,08	125,6	–	–
1160	79,36	136,3	–	–
1200	84,80	147,2	129,2	–
1240	90,30	–	139,4	135,2
1280	–	–	149,8	145,8

Удельная электропроводимость расплавов большинства бинарных систем плавно меняется при изменении их состава, ее величина обычно несколько меньше вычисленной по уравнениям

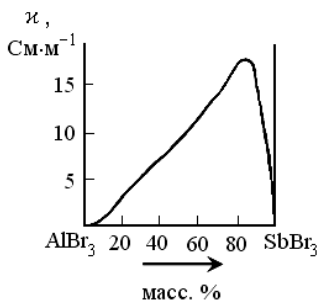


Рис. 1.4. Изотерма удельной электропроводимости системы  $\text{AlBr}_3\text{--SbBr}_3$  при температуре 373 К

аддитивности независимо от способа выражения состава (молярные, массовые или объемные доли). Нет достаточных оснований пытаться вывести уравнение «идеальной» изотермы удельной электропроводимости, так как в единице объема расплавов различного состава при одной и той же температуре находится разное количество ионов.

Особое место занимают системы из очень плохо проводящих в чистом состоянии молекулярных соединений.

В ряде случаев в таких системах в результате взаимодействия между компонентами образуются комплексные соединения, обладающие значительно более высокой электропроводимостью. Типичным примером может служить изученная Избековым система  $\text{AlBr}_3\text{--SbBr}_3$  (рис. 1.4). Максимум на изотерме удельной электропроводимости отвечает составу  $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{SbBr}_3$ . Аналогичная картина получена для системы  $\text{AlI}_3\text{--SbI}_3$ . Наличие соединений отражается на диаграммах состояния этих систем. Возникновение электропроводимости при смешении двух практически непроводящих веществ подробно обсуждается в работах Усановича\*.

**Молярная электропроводимость.** Предпринимались различные попытки связать величину молярной электропроводимости смеси с составом и молярными электропроводимостями чистых компонентов в идеальном случае. Для смесей с общим ионом  $\text{AX}(x_1)\text{--BX}(x_2)$ . Марков предложил следующее уравнение:

\*См.: Усанович М. И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. — Алма-Ата: Наука, 1970. — 363 с.

$$\Lambda = x_1^2 \Lambda_1 + x_2^2 \Lambda_2 + 2x_1 x_2 \Lambda_1, \quad (1.3)$$

где  $\Lambda$  – молярная электропроводимость смеси;  $\Lambda_1$  и  $\Lambda_2$  – соответствующие величины для чистых компонентов, причем  $\Lambda_1$  должно быть меньше  $\Lambda_2$ . Уравнение (1.3) имеет некоторое теоретическое обоснование, но широкого распространения оно не получило. Отклонения от уравнения могут быть вызваны следующим:

- изменением степени диссоциации солей при смешении;
- поляризационными взаимодействиями ионов;
- разрушением ассоциатов, имевшихся в индивидуальных солях;
- образованием комплексных соединений.

В большинстве случаев при анализе экспериментальных результатов исходят из отклонений от аддитивных значений:

$$\Lambda_{\text{адд}} = x_1 \Lambda_1 + x_2 \Lambda_2; \quad (1.4)$$

$$\Lambda = \Lambda_{\text{адд}} + \Delta\Lambda = x_1 \Lambda_1 + x_2 \Lambda_2 + \Delta\Lambda.$$

Молярная электропроводимость бинарных смесей расплавленных солей по мере изменения их ионного состава может быть более или менее аддитивной. Отрицательные отклонения от аддитивных значений, рассчитанных по уравнению (1.4), обычно связываются с взаимодействием между компонентами, приводящим к образованию комплексных ионов. Положительные отклонения рассматриваются как доказательство разрушения ассоциатов, свойственных чистым компонентам, при смешении.

Для всех бинарных систем анализ концентрационной зависимости молярной электропроводимости и ее отклонений от аддитивных значений позволяет сделать определенные выводы о характере межионных взаимодействий, изменении числа носителей тока. По данным Смирнова и Хохлова, молярная электропроводимость всех изученных расплавов бинарных смесей галогенидов щелочных металлов с общими анионами меньше рассчитанной по уравнению (1.4). Наибольшие отклонения



наблюдаются в системах с катионами, значительно отличающимися по величине ионных радиусов:  $\text{LiCl}-\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl}-\text{CsCl}$ .

**Числа переноса ионов.** Под числом переноса понимается доля участия данного сорта ионов в переносе электричества. Понятие числа переноса в равной степени распространяется как на индивидуальные расплавленные соли, так и на их смеси. Однако отсутствие не проводящего ток растворителя затрудняет выбор отправной точки для отсчета скоростей перемещения ионов.

В бинарных смесях с общим ионом можно условно считать один сорт ионов покоящимся, например ионы  $X^-$  в смесях  $AX-BX$ . Это позволяет определить числа переноса ионов  $A^+$  и  $B^+$  по отношению к ионам  $X^-$ . Такой прием дает возможность характеризовать электротранспортные свойства ионов одного знака в расплавленных смесях с общими анионами или катионами. Определяемые при такой системе отсчета числа переноса носят название внутренних. Для ионов индивидуальной соли понятие внутренних чисел переноса теряет смысл.

Числа переноса ионов можно также рассматривать относительно покоящейся в целом массы электролита, принимая во внимание, что в каждый момент времени только малая часть ионов, обладающих достаточной энергией, участвует в переносе электричества. При этом необходимо устранить конвективные и другие потоки жидкости, не связанные с градиентом электрического поля. Для этого удобно помещать расплав в пористую матрицу или разделять отдельные части расплава с помощью капилляров. При таком подходе определяются внешние числа переноса всех ионов, формально присутствующих в электролите.

Как видно из результатов исследований молярного объема, вязкости, электропроводимости, других физико-химических свойств, в ионных расплавах наряду с элементарными ионами существуют комплексные ионы, ассоциаты, которые вносят свой вклад в транспортные свойства. Измерение чисел переноса обычно сводится к определению градиентов концентрации, массы, объемов

химических компонентов солевой системы при наложении градиента электрического поля. Наблюдаемые эффекты приходится связывать не с реально существующими в данном расплаве частицами, а с элементарными компонентами, так как именно они доступны аналитическому определению. В настоящее время не существует методов, позволяющих непосредственно измерять числа переноса отдельных ионных группировок в расплавленных солях.

Известно довольно много методов определения чисел переноса. Большинство из них представляет собой различные модификации электромиграционного способа. Они основаны на пропускании через солевой расплав необходимого количества электричества и последующем волюмометрическом, весовом или радиометрическом анализе анолита и католита, разделенных пористой перегородкой. Возможно также помещение расплава в пористую матрицу из материала, не проводящего электрический ток и не взаимодействующего с солевым расплавом.

В индивидуальных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов числа переноса катионов уменьшаются с ростом их радиуса (табл. 1.10). Эта же закономерность прослеживается и у расплавленных нитратов щелочных металлов. Есть основания считать, что числа переноса анионов уменьшаются с увеличением радиуса аниона.

Менее надежны данные о числах переноса ионов в бинарных солевых смесях, однако не подлежит сомнению, что комплексообразование сильно сказывается на участии ионов в переносе электричества. Так, например, в расплавах  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$  (1323 K) в переносе тока участвуют исключительно ионы натрия:  $t_{\text{Na}^+} = 0,99$ ,  $t_{\text{AlF}_6^{3-}} = 0,01$ . В расплавах системы  $\text{MgCl}_2\text{--KCl}$  (1023 K) при большом избытке KCl значение  $t_{\text{Mg}^{2+}}$  близко нулю, хлорид магния входит в состав комплексного аниона.

Исследования Смирнова и Хохлова показали, что определенные экспериментально числа переноса катионов щелочных металлов в

бинарных смесях их хлоридов не являются аддитивной функцией состава. При этом числа ионов с меньшим ионным радиусом меньше, а с большим ионным радиусом больше аддитивных значений. Это указывает на то, что и в относительно простых ионных расплавах подвижность катионов не остается постоянной при изменении состава.

Т а б л и ц а 1.10

**Числа переноса катиона  $t_k$  и аниона  $t_a$  в индивидуальных расплавленных солях**

Соль	Температура, К	Число переноса		Соль	Температура, К	Число переноса	
		$t_k$	$t_a$			$t_k$	$t_a$
LiCl	873	0,75	0,25	SrCl <sub>2</sub>	1173	0,26	0,74
NaCl	1133	0,62	0,38	BaCl <sub>2</sub>	1273	0,23	0,77
KCl	1103	0,62	0,38	LiNO <sub>3</sub>	623	0,84	0,16
RbCl	1058	0,58	0,42	NaNO <sub>3</sub>	623	0,71	0,29
CsCl	958	0,64	0,36	KNO <sub>3</sub>	623	0,60	0,40
MgCl <sub>2</sub>	1173	0,48	0,52	RbNO <sub>3</sub>	723	0,49	0,51
CaCl <sub>2</sub>	1173	0,42	0,58	CsNO <sub>3</sub>	733	0,37	0,63

***Соотношение между электропроводимостью и вязкостью.***

Согласно правилу, установленному Писаржевским и Вальденом, для водных растворов молярная электропроводимость при бесконечном разбавлении  $\Lambda_\infty$  и вязкость связаны между собой соотношением  $\Lambda_\infty \eta = \text{const}$ . В основе этого выражения, как известно, лежит применение к катиону и аниону формулы Стокса:  $f = 6\pi r v$ , где  $f$  – сила, действующая на частицу;  $r$  – ее радиус;  $v$  – скорость движения. Выполнение правила Писаржевского – Вальдена свидетельствует о полной диссоциации электролита при бесконечном разбавлении. Это правило применимо также и к растворам электролитов в неводных растворителях.

Можно было бы предполагать, что в ионных жидкостях, какими являются расплавленные соли и прежде всего галогениды щелочных металлов, произведение  $\Lambda \eta$  не будет зависеть от температуры.

Однако в подавляющем большинстве случаев этого не наблюдается, постоянство произведения удельной электропроводимости на вязкость  $\kappa \cdot \eta$  выполняется еще хуже. Экспериментальным данным удовлетворяют уравнения

$$\Lambda^n \eta = \text{const}; \quad (1.5)$$

$$\kappa^k \eta = \text{const}. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.5) по существу объединяет экспоненциальные зависимости молярной электропроводимости и вязкости от температуры. Формула (1.6) предложена Евстропьевым и удобна для расплавленных стекол и других сложных систем, для которых не всегда представляется возможным вычислить молярную массу. Необходимо, однако, иметь в виду, что число ионов в  $1 \text{ см}^3$  вследствие теплового расширения будет изменяться с ростом температуры.

Есть все основания считать, что уравнение (1.5) для ионных расплавов носит чисто формальный характер, поскольку трудно проследить фактическую связь между вязкостью и электропроводимостью. Вязкость солевых расплавов определяется мало-подвижными крупными ионами или комплексными группировками. Электропроводимость определяется подвижностью малых по размерам ионов или ионов вторых координационных сфер при наличии выраженного комплексообразования. Таким образом, за торможение при относительном перемещении ионов (вязкость) и перенос электричества (электропроводимость) ответственны различные структурные единицы ионного расплава. Необходимо также иметь в виду, что перенос электричества комплексными группировками происходит не только за счет их миграции в электрическом поле как единых частиц, но и благодаря участию в обмене ионов, мало влияющем на относительное смещение структурных единиц.

## 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

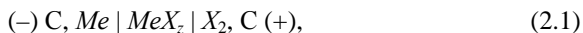
### 2.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Для экспериментального определения термодинамических характеристик расплавленных солевых систем широко используют измерения ЭДС различных гальванических элементов.

Гальванические цепи с расплавленными солями можно разделить на две основные группы – химические цепи и концентрационные цепи. В первом случае потенциалобразующий процесс связан со взаимодействием чистых компонентов и образованием соответствующей соли, во втором случае обусловлен различием в концентрациях соответствующего компонента в полуэлементах цепи.

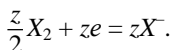
#### 2.1.1. Химические цепи с индивидуальными расплавленными солями

Простейшая химическая цепь – это цепь с одной солью в качестве электролита (цепь образования). В случае галогенидов металлов цепь в общем виде можно представить так:



где С – графит или уголь,  $\text{X}_2$  – галоген (хлор, бром, йод).

Электродные реакции записываются уравнениями



Таким образом, суммарным потенциалобразующим процессом в цепи является обратимо протекающая реакция образования соли  $MeX_z$  из элементов  $Me$  и  $X_2$ :



Термодинамические характеристики этой реакции на основании измерений ЭДС и ее температурного коэффициента определяются с помощью обычных соотношений. Если  $Me$ ,  $MeX_z$  и  $X_2$  находятся в стандартных состояниях, то измеренные величины представляют собой стандартные значения:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ; \quad \Delta S^\circ = zF\left(dE^\circ/dT\right);$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -zFE^\circ + zFT\left(dE^\circ/dT\right).$$

Таким образом, измерения ЭДС химических цепей с индивидуальной расплавленной солью могут быть использованы для расчета стандартных термодинамических характеристик этой соли при температуре эксперимента. Обязательное условие надежности получения термодинамических данных – обратимая работа гальванического элемента.

При высоких температурах на границе «металл–расплавленная соль» токи обмена велики, потенциал металлического электрода устанавливается быстро и стабилен во времени. Обратимое поведение галоидного электрода достигается лишь при определенных условиях. Обратимость всей химической цепи определяется прежде всего работой галоидного электрода.

В качестве индифферентного носителя газообразного галогена обычно используют графит, уголь, обладающие определенной пористостью. Насыщение, например, графитового электрода галоидом осуществляют двояко: либо галоидом, поступающим от внешнего источника, либо галоидом, выделяемым на этом электроде при его анодной поляризации. Важным обстоятельством является

поддержание постоянного, обычно равного 1 атм ( $1,01 \cdot 10^5$  Па) давления галогена. С изменением давления будет изменяться и значение электродного потенциала, а следовательно, и ЭДС цепи.

Основные признаки обратимой работы гальванического элемента следующие:

- сохранение постоянных значений ЭДС цепи во времени при постоянных температурах и давлении газообразного компонента;
- совпадение величин ЭДС, получаемых в ходе изменения температуры, при ее повышении и снижении.

При экспериментальных исследованиях обычно ограничиваются этими двумя признаками. Однако наиболее строгое доказательство обратимости цепи (2.1) заключается в изучении зависимости ЭДС от давления при постоянной температуре.

Как известно,

$$\left(\partial \Delta G^\circ / \partial p\right)_T = \Delta V, \text{ или } \left(\partial E^\circ / \partial p\right)_T = -(\Delta V / zF).$$

Для рассматриваемой цепи объем моля галогена значительно превосходит молярные объемы конденсированных фаз, и последними можно пренебречь. Если считать, что газовая фаза следует законам идеальных газов  $V = RT/p$ , то получим

$$E_2 - E_1 = (RT/zF) \ln(p_2/p_1). \quad (2.3)$$

Если при изменении давления газа ЭДС цепи изменяется в соответствии с уравнением (2.3), то цепь работает обратимо. Необходимо отметить, что подобная проверка обратимости цепи требует высокой точности эксперимента, так как изменение ЭДС при изменении давления очень невелико.

Наиболее распространены измерения химических цепей в хлоридных расплавах. Конструкции измерительных ячеек довольно разнообразны, некоторые из них приведены на рис. 2.1.

Величина стандартной электродвижущей силы химической цепи  $E_T^\circ$  может быть рассчитана из термодинамических данных:

$$E_T^\circ = -\frac{\Delta G_T^\circ}{zF} = -\frac{\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ}{zF}.$$

Для расчета теплового эффекта реакции (2.2)  $\Delta H_T^\circ$  необходимо располагать сведениями о теплоте образования соединения в стандартных условиях  $\Delta H_{298}^\circ$ , теплоемкостях  $C_p$  всех участников реакции в соответствующих агрегатных со-

стояниях, о теплотах и температурах фазовых переходов. Для расчета изменения энтропии реакции (2.2)  $\Delta S_T^\circ$  надо, кроме того, знать стандартные энтропии всех веществ, участвующих в реакции. Если  $\Delta H_T^\circ$  выражается в Дж·моль<sup>-1</sup>, а  $\Delta S_T^\circ$  в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, то число Фарадея  $F$  равно 96 485 Кл·моль<sup>-1</sup>. Как правило, расчетные значения  $E_T^\circ$  хорошо согласуются с определяемыми из непосредственного эксперимента. Так, например, для  $\text{PbCl}_2$  расчет дает величину стандартной ЭДС при 873 К 1,215 В. Наиболее тщательные измерения ЭДС цепи



дают при 873 К величины от 1,213 до 1,218 В.

Если в рассматриваемом интервале температур компоненты электрохимической цепи не претерпевают фазовых превращений, то зависимость  $E_T^\circ = f(T)$  в общем случае может быть выражена с помощью уравнения

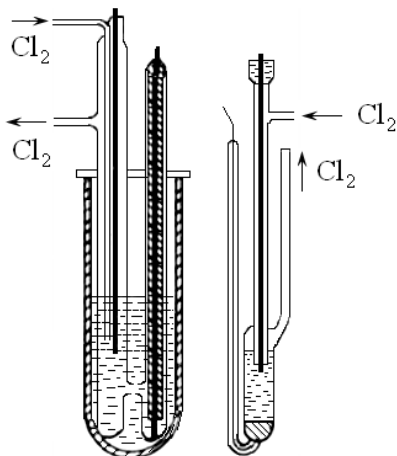


Рис. 2.1. Ячейки для измерения ЭДС химических цепей

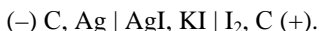
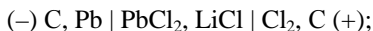


$$E_T^\circ = a + bT + cT^2.$$

Коэффициент  $c$  обычно очень мал, и при относительно небольших интервалах температур им можно пренебречь.

### 2.1.2. Химические цепи с расплавленными солевыми смесями

Типичными примерами таких цепей являются следующие:

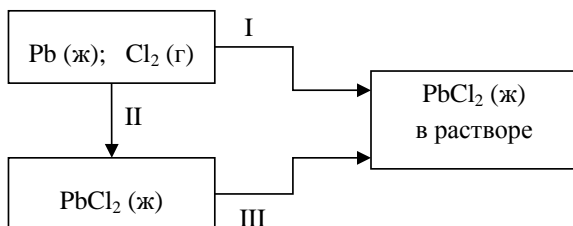


Потенциалобразующим процессом также является протекающая обратимо реакция образования соли  $\text{MeX}_z$  ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgI}$  и т. д.) из чистых металла и галогена, но реакция эта протекает в растворе. Если  $\text{MeX}_z$  считать компонентом 1, то можно записать:

$$\Delta G_1 = -zFE; \Delta S_1 = zF(dE/dT);$$

$$\Delta H_1 = zFE + zFT(dE/dT).$$

Величины  $\Delta G_1$ ,  $\Delta S_1$  и  $\Delta H_1$  характеризуют образование одного моля соединения  $\text{MeX}_z$  по реакции (2.2) в растворе данного состава. Рассмотрим следующую схему:



Термодинамические характеристики процесса (I) рассчитываются из измерения ЭДС цепи с расплавленной солевой смесью ( $\Delta G_1$ ,  $\Delta S_1$  и  $\Delta H_1$ ), процессу II отвечают стандартные величины для этого соединения ( $\Delta G_1^\circ$ ,  $\Delta S_1^\circ$  и  $\Delta H_1^\circ$ ), получаемые из

измерений ЭДС цепи с индивидуальным электролитом. Процесс III сводится к переносу моля вещества из чистого состояния в раствор данного состава. Термодинамические характеристики этого процесса – парциальные молярные величины для компонента 1 ( $\Delta G_1$ ,  $\Delta S_1$  и  $\Delta H_1$ ).

Таким образом, получаем:

$$\Delta G_1 = \Delta G_1 - \Delta G_1^\circ = -zF(E - E^\circ) = RT \ln a_1;$$

$$\Delta S_1 = \Delta S_1 - \Delta S_1^\circ = zF \left( dE/dT - dE^\circ/dT \right);$$

$$\Delta H_1 = \Delta G_1 + T \Delta S_1 = zF \left[ \left( T \frac{dE}{dT} - E \right) - \left( T \frac{dE^\circ}{dT} - E^\circ \right) \right].$$

Парциальные молярные термодинамические характеристики компонента 2 и интегральные термодинамические величины для системы рассчитываются с помощью уравнения Гиббса – Дюгема.

Конструкции измерительных ячеек при измерениях ЭДС цепей со смешанными электролитами не отличаются от ранее приведенных конструкций для индивидуальных солей.

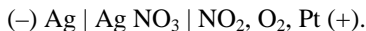
Кроме обратимых по отношению к анионам хлорного, бромного и йодного электродов, в химических цепях с расплавленными электролитами могут быть реализованы серный, кислородный, нитратный и карбонатный электроды.

Так, при исследовании термодинамических свойств расплавленной системы «сульфид свинца–хлорид свинца» измерялась ЭДС цепи:

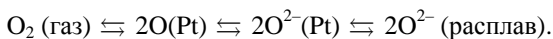


Серный электрод получался путем насыщения парами серы пористого графита. Суммарная реакция, протекающая в цепи, сводится к образованию сульфида свинца из элементов в расплаве данного состава. С помощью аналогичной цепи изучались активности компонентов в расплавленной смеси  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ .

Платина, омываемая смесью  $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ , в расплавленных нитратах ведет себя как обратимый нитратный электрод. Хорошее совпадение измеренной величины  $E_T^\circ$  с термохимическими данными получено для цепи



Весьма подробно изучено поведение платинокислородного электрода в кислородсодержащих расплавах. Большинство исследователей полагают, что платиновый электрод, омываемый кислородом и погруженный в силикатный, фосфатный, карбонатный, гидроксидный или другой расплав с кислородсодержащими анионами, ведет себя как обратимый кислородный электрод. Предполагается следующий механизм процессов на электроде:



I                      II                      III

Здесь процесс I носит адсорбционный характер и зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе; процесс II, заключающийся в ионизации адсорбированного кислорода, существенно зависит от природы металла электрода и состояния его поверхности; процесс III определяется термодинамическими свойствами расплава.

В соответствии с этой схемой и опытными данными потенциал платинового электрода определяется уравнением

$$E_{\text{Pt}} = A - B \lg a_{\text{O}^{2-}} + B' \lg p_{\text{O}_2}.$$

Наряду с платиной для создания кислородного электрода можно применять золото или серебро.

Весьма подробно изучено поведение платинового электрода, омываемого смесью  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ , в карбонатных расплавах. На электроде устанавливается равновесие



Потенциал электрода устойчив, зависит от парциального давления  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в газовой фазе.

**Твердые защитные электролиты.** Для таких металлов, как натрий или калий, например, затруднена реализация непосредственного контакта металла с расплавленным электролитом. В этих случаях целесообразно применять твердый защитный электролит с катионной проводимостью. Для щелочных металлов наиболее распространены стеклообразные электролиты, содержащие оксиды соответствующих металлов. Электродный потенциал полуэлемента

Натрий	Стекло,	Расплав,
	содержащее ионы натрия	содержащий ионы натрия

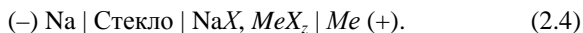
следует рассматривать как сумму скачков потенциалов, возникающих на двух фазовых границах: «натрий–стекло» ( $E_1$ ) и «стекло-солевой расплав» ( $E_2$ ). Суммарный скачок потенциала определяется только активностью ионов металла в солевой фазе. Состав стекла, если оно содержит  $\text{Na}_2\text{O}$ , не оказывает влияния на величину скачка потенциала. Величина электродного потенциала для чистого металла определяется исключительно термодинамическими характеристиками солевой фазы.

Однако нежелательно, чтобы в солевом расплаве находились ионы, способные вступать в обменные реакции с ионами натрия, входящими в состав стекла. К таким ионам относятся  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ . Ионы щелочноземельных металлов не искажают натриевой функции стекла. Числа переноса таких катионов, как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , в натриевых стеклах менее 0,001, т. е. пренебрежимо малы. Это говорит о том, что ионы щелочноземельных металлов не могут внедряться в структуру стекла и участвовать в переносе тока. Рассчитанные из измерений ЭДС цепи



термодинамические характеристики расплавов системы  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  (1100–1150 К) хорошо согласуются с результатами других исследований этой системы.

Наличие строго доказанной натриевой функции, стабильность и воспроизводимость потенциала стеклянно-натриевого электрода позволяют использовать его при исследовании термодинамических свойств солевых расплавов, применяя цепи различного типа. В частности, могут быть реализованы без жидкостного контакта цепи, оба электрода которых обратимы по отношению к катиону:



Цепи такого типа могут быть также отнесены к числу химических, поскольку имеется один общий электролит и возникновение ЭДС связано с протеканием химической реакции, а не обусловлено разностью концентраций, как это наблюдается в концентрационных элементах. ЭДС цепи (2.4) может быть записана следующим образом:

$$E = E_{\text{Me}} - E_{\text{Na}} = E_{\text{Me}}^{\circ} - E_{\text{Na}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_2 x_2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_1 x_1, \quad (2.5)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – молярные доли  $\text{NaX}$  и  $\text{MeX}_z$  соответственно;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – коэффициенты активности этих компонентов. В уравнении (2.5) неизвестными являются величины  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , которые связаны между собой соотношением Гиббса – Дюгема

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (2.6)$$

Совместное решение уравнений (2.5) и (2.6) позволяет рассчитать из измерений ЭДС коэффициенты активности обоих компонентов.

Цепи типа (2.4) делают возможными исследования широкого круга солевых систем, содержащих ионы натрия или калия, независимо от природы аниона. Так, при изучении системы  $\text{PbCl}_2-\text{KCl}$  измерялась ЭДС цепи



В этом случае в состав стекла входят 3–8% (по массе)  $K_2O$ . Специального внимания заслуживает вопрос о взаимодействии щелочных металлов со стеклом. Визуальные наблюдения показывают, что уже начиная с 650–670 К силикатные стекла при контакте с натрием или калием окрашиваются в темно-коричневый цвет. При этом не происходит никаких нарушений электрохимического поведения стекла. Окрашивание, по-видимому, связано с образованием силикатов сложного состава в поверхностном слое стекла. Реализация электродной системы «литий–стекло» невозможна из-за сильного взаимодействия расплавленного лития со стеклом.

### 2.1.3. Концентрационные цепи с расплавленными электролитами

Обычные концентрационные цепи с расплавленными солями можно записать таким образом:



или



В них  $x_1' < x_1''$  и потенциалообразующий процесс сводится к переносу  $\text{PbCl}_2$  или  $\text{AgNO}_3$  из правой части цепи в левую. Величина ЭДС таких цепей

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1''}{a_1'} + \Delta E_D,$$

где  $\Delta E_D$  – скачок потенциала на границе двух жидкостей, называемый обычно диффузионным потенциалом. Теоретически величина  $\Delta E_D$  может рассчитываться по уравнению

$$\Delta E_D = -\frac{RT}{F} \int_{x_1'}^{x_1''} \sum t_i / z_i d \ln a_i. \quad (2.7)$$

Здесь  $z_i$  – степень окисления; и  $t_i$  – число переноса и другие величины для ионов, участвующих в переносе в соответствии с имеющимся градиентом химического потенциала. Оценки величины  $\Delta E_D$  с помощью уравнения (2.7) всегда затруднительны. До настоящего времени сведения о величине диффузионного потенциала в концентрационных цепях с расплавленными электролитами противоречивы. Косвенные измерения позволяют заключить, что эта величина не превышает нескольких милливольт (до  $5 \cdot 10^{-3}$  В). Тем не менее диффузионный потенциал все же вносит некоторую неопределенность в измерение ЭДС, и концентрационные цепи с жидкостным контактом в настоящее время редко применяются при исследованиях галогенидных систем, однако используются при изучении термодинамических свойств нитратных расплавов, где создание обратимого по отношению к аниону электрода хотя и возможно, но довольно затруднительно.

В последнее время при измерениях ЭДС концентрационных цепей нашли широкое применение катионпроводящие стеклянные мембраны. Основное внимание уделялось системам, образованным галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов, т. е. системам, изучение термодинамических свойств которых классическими вариантами электрохимических методов связано с большими трудностями. Преимущественно применялись цепи типа



где  $X_2$  – хлор или бром, иными словами, на концах цепи находятся электроды, обратимые по отношению к анионам (хлорный или бромный);  $A$  и  $B$  – соответствующие катионы, причем во всех случаях  $A$  – катион щелочного металла,  $B$  – катион щелочноземельного металла. Изменение энергии Гиббса при осуществлении процесса переноса  $AX(1) \rightarrow AX(2)$  через мембрану равно

$$\Delta G = G_{AX(2)} - G_{AX(1)} - \int_1^2 \frac{t_{B^{2+}}}{x_{B^{2+}}} dG_{A^+, \text{ ст.}}$$

или

$$\Delta G = \Delta G_{AX} - \int_1^2 \frac{t_{B^{2+}}}{x_{B^{2+}}} dG_{A^+, \text{ст.}}, \quad (2.9)$$

где  $\Delta G_{AX}$  – относительная парциальная молярная энергия Гиббса компонента  $AX$  в расплаве 2;  $G_{A^+, \text{ст.}}$  – парциальная молярная энергия Гиббса ионов  $A^+$  в стекле;  $x_{B^{2+}}$  – доля ионов  $B^{2+}$  в мембране;  $t_{B^{2+}}$  – число переноса ионов  $B^{2+}$  в стекле. При выводе уравнения (2.9) принималось во внимание, что мембрана проницаема только для ионов (электронная проводимость отсутствует). Числа переноса ионов щелочных металлов в стеклах значительно выше, чем ионов щелочноземельных металлов (величина  $t_{A^+}$  лежит в пределах от 0,99 до 0,999,  $t_{B^{2+}}$  – в пределах от 0,001 до 0,01). Поэтому величина  $(t_{B^{2+}}/x_{B^{2+}})$  близка к нулю и вторым членом в правой части уравнения (2.9) можно пренебречь. Все это позволяет для систем  $AX-BX_2$  весьма просто вычислить величину  $\Delta G_{AX}$  из измерений ЭДС цепи (2.8):

$$E = -\frac{1}{F} [G_{AX(2)} - G_{AX(1)}] = -\frac{1}{F} \Delta G_{AX}.$$

Зависимость интегральной молярной избыточной энергии Гиббса для бинарной смеси  $AX(x_1)-BX(x_2)$  от состава рекомендуется выражать следующим образом:

$$\Delta G^{\text{изб}} = x_1 x_2 (a + b x_2 + c x_2^2). \quad (2.10)$$

Из этого выражения в соответствии с известным соотношением для бинарной системы

$$\Delta G_i^{\text{изб}} = \Delta G^{\text{изб}} + (1 - x_i) \frac{\partial \Delta G^{\text{изб}}}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2$$

получаем:

$$\Delta G_{AX}^{\text{изб}} = [a - b + 2(b - c)x_2 + 3cx_2^2]x_2^2;$$

$$\Delta G_{BX}^{\text{изб}} = (a + 2bx_2 + 3cx_2^2)x_1^2.$$



Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  можно получить, анализируя графики зависимости  $\Delta G_{AX}^{изб}/x_2^2$  и  $\Delta G_{BX}^{изб}/x_1^2$  от состава:

$$\frac{\Delta G_{AX}^{изб}}{x_2^2} = a - b + 2(b - c)x_2 + 3cx_2^2;$$

$$\frac{\Delta G_{BX}^{изб}}{x_1^2} = a + 2bx_2 + 3cx_2^2.$$

## 2.2. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ И РЯДЫ ПОТЕНЦИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Выбор и конструирование электродов сравнения для расплавленных солей связаны с определенными трудностями. Основные требования к электроду сравнения – устойчивость и воспроизводимость его потенциала, простота изготовления, надежность в работе. Высокие температуры и агрессивность расплавов не всегда позволяют выполнить эти требования. Электрохимия ионных расплавов, в отличие от электрохимии водных растворов, не располагает универсальными электродами сравнения. Число электродов сравнения, предложенных для исследований расплавленных солей, довольно велико, и выбор того или иного электрода осуществляется с учетом конкретных условий эксперимента.

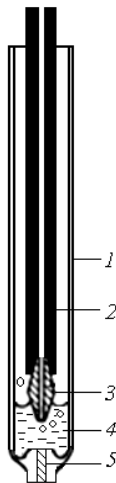
В расплавленных солях нет и не может быть такого универсального электрода сравнения, каким является водородный электрод в электрохимии водных растворов.

Для водных растворов электрохимический ряд составляется на основании величин стандартных электродных потенциалов. В электрохимии расплавленных солей, как мы увидим из дальнейшего изложения, все гораздо сложнее.

### 2.2.1. Электроды сравнения

Электрод сравнения с окружающим его электролитом обычно капсулируют, т. е. погружают в исследуемую среду в отдельном сосуде. Электрический контакт осуществляется с помощью пористых диафрагм или твердых электролитов с катионной или анионной проводимостью.

**Хлорный электрод сравнения.** При измерениях электродных потенциалов в хлоридных расплавах может быть применен хлорный электрод сравнения, устройство которого принципиально не отличается от описанного при измерениях ЭДС химических цепей. Электрод обратим по отношению к аниону, потенциалопределяющее равновесие  $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ . В тех случаях, когда электролит хлорного электрода по катионному составу отличается от расплава, в котором находится исследуемый металл, необходимо разделение электролитов с помощью пористых диафрагм. Возникающий при этом скачок потенциала (диффузионный потенциал), как правило, невелик и лежит в пределах от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  В. Если величина ЭДС измеряется с точностью до  $10^{-3}$  В, диффузионные потенциалы можно не учитывать.



Удобен в работе электрод, заключенный в узкую кварцевую пробирку с отверстием в дне, которое закрыто пористой асбестовой диафрагмой (рис. 2.2). Хлор подается через плотную угольную трубку с наконечником из спектрально-чистого графита, погруженного в расплав. Графит является более пористым материалом, чем уголь. Это способствует

Рис. 2.2. Хлорный электрод сравнения: 1 – кварцевая капсула; 2 – угольная трубка; 3 – графитовый наконечник; 4 – расплавленный хлоридный электролит; 5 – асбестовая диафрагма.

лучшей адсорбции хлора и устойчивости потенциала. В то же время трубки легче изготавливать из угля, обладающего большей механической прочностью. Целесообразно перед работой графитовые наконечники длительное время (10–20 ч) выдержать в атмосфере хлора при температуре 700–800 К. В качестве электролита в хлорных электродах чаще всего используют эвтектическую смесь  $\text{LiCl-KCl}$  (т. пл. 634 К) или эквимольную смесь  $\text{KCl-NaCl}$  (т. пл. 933 К). В электрохимии расплавленных солей условно принято для всех хлоридных расплавов при любых температурах считать активность анионов хлора равной единице ( $a_{\text{Cl}^-} = 1$ ). Основным недостатком хлорного электрода – необходимость иметь или непрерывно получать газообразный хлор. Проще в работе различные металлические электроды сравнения.

**Свинцовый электрод сравнения.** Одним из наиболее простых в конструктивном отношении является свинцовый электрод сравнения. Свинец относится к числу легкоплавких металлов (т. пл. 600 К), имеет довольно низкое давление пара. В качестве электролита можно использовать чистый  $\text{PbCl}_2$  (т. пл. 772 К), однако чаще применяют растворы  $\text{PbCl}_2$  в хлоридах щелочных металлов (смеси  $\text{LiCl-KCl}$ ,  $\text{KCl-NaCl}$ ). Растворимость свинца в расплавленном  $\text{PbCl}_2$  относительно невелика и составляет при 873 К 0,020 и при 973 К 0,052% (мол.). Добавление к  $\text{PbCl}_2$  хлоридов щелочных металлов ведет к уменьшению растворимости свинца. Целесообразно, чтобы растворитель в электроде сравнения был таким же, как и в исследуемой системе. Электрод обратим по отношению к катиону, потенциалопределяющее равновесие  $\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e$ . Доля ионов низшей валентности незначительна, тем не менее необходимо создать условия, препятствующие смешению электролита электрода сравнения с электролитом исследуемой ячейки (рис. 2.3). Токоподвод к жидкому свинцу изготавливают из железной, молибденовой или вольфрамовой проволоки. Эти металлы при температурах экспериментов практически не растворяются в свинце.

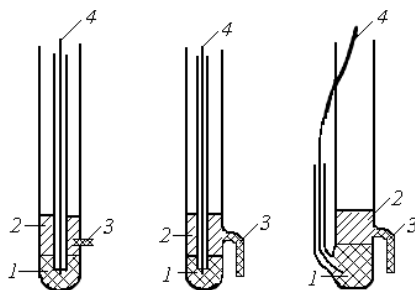


Рис. 2.3. Различные конструкции свинцовых электродов сравнения с асбестовой диафрагмой: 1 – свинец; 2 – расплавленный электролит, содержащий  $\text{PbCl}_2$ ; 3 – асбест; 4 – молибденовый или вольфрамовый токоподвод.



Рис. 2.4. Серебряный электрод сравнения для измерений при температурах 400–440 К: 1 – серебряная проволока; 2 – стеклянная трубка; 3 – расплавленный электролит, содержащий  $\text{AgNO}_3$ ; 4 – наконечник из фторопласта; 5 – асбестовая нить.

При температурах выше 970–1000 К целесообразно применять свинцовый электрод сравнения в корундизованном корпусе. Пробирка из корундиза пористостью до 5% со стенками толщиной 1–1,5 мм перед опытом в течение 5–10 ч пропитывается электролитом электрода сравнения, на дне ее находится свинец под слоем электролита.

Свинцовый электрод сравнения применяют, как правило, при изучении хлоридных расплавов, потенциал электрода значительно отрицательнее потенциала хлорного электрода. Так, если электролитом служат растворы  $\text{PbCl}_2$  в эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl}$ , потенциал свинцового электрода по отношению к хлорному имеет следующие значения (673–873 К):

$x_{\text{PbCl}_2}$	$E_T, \text{В}$
0,500	$-1,781 + 6,1 \cdot 10^{-4} \cdot T$
0,300	$-1,735 + 5,9 \cdot 10^{-4} \cdot T$
0,100	$-1,826 + 5,6 \cdot 10^{-4} \cdot T$
0,050	$-1,837 + 5,4 \cdot 10^{-4} \cdot T$
0,010	$-1,846 + 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot T$

Если растворителем служит смесь  $\text{KCl-NaCl}$  (1:1), то обычно содержание  $\text{PbCl}_2$  составляет 2,5% (мол.) или 10% (по массе). Потенциал такого электрода относительно хлорного электрода сравнения при 973 К составляет  $(-1,39 \pm 0,01)$  В. Температурный коэффициент равен  $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$ .

**Серебряные электроды сравнения.** Серебро относится к электроположительным металлам, достаточно устойчиво в расплавленных электролитах. Температура плавления серебра 1234 К, поэтому для работы при более низких температурах электрод можно изготавливать из серебряной проволоки или пластинки. Электрод обратим по отношению к катиону, потенциалопределяющее равновесие  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$ . Серебряные электроды сравнения применяются преимущественно в нитратных и хлоридных расплавах.

Конструкция электрода для легкоплавких нитратных расплавов (400–440 К) приведена на рис. 2.4. Для более высоких температур (до 700 К) применяют стеклянные пробирки с пористыми диафрагмами. Удобно использовать в качестве электрода сравнения, например, полуэлемент  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3, (\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3)_{\text{эвт.}}$ . Система

$\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$  относится к числу простых эвтектических, температура плавления эвтектики ( $x_{\text{KNO}_3} = 0,50$ ) равна 495 К. Чтобы уменьшить величину диффузионного потенциала, концентрация  $\text{AgNO}_3$  в электролите электрода сравнения чаще всего не превышает 0,1 моля на 1000 г эвтектической смеси.

В качестве разделительной диафрагмы можно применить стекло, содержащее оксид натрия. В полуэлементе



Электрод сравнения

Исследуемый расплав

по обе стороны стеклянной диафрагмы находятся расплавы, содержащие ионы натрия. В этом случае при постоянном составе электролита в электродном пространстве потенциал электрода определяется активностью ионов натрия в исследуемом расплаве.

В хлоридных расплавах в качестве электролита в серебряных электродах сравнения используют либо чистый хлорид серебра, либо его растворы в расплавленных смесях  $\text{LiCl--KCl}$  или  $\text{NaCl--KCl}$ . Температура плавления  $\text{AgCl}$  728 К, растворимость серебра в расплавленном хлориде серебра относительно невелика, при 973 К не превышает 0,06 мол.%. Потенциал серебряного электрода в чистом  $\text{AgCl}$  по отношению к хлорному электроду сравнения равен:  $-0,896 \text{ В}$  (773 К),  $-0,870 \text{ В}$  (873 К),  $-0,848 \text{ В}$  (973 К). Если электролитом служат растворы  $\text{AgCl}$  в эвтектической смеси  $\text{KCl--NaCl}$ , потенциал серебряного электрода по отношению к хлорному имеет следующие значения (673–873 К):

$x_{\text{AgCl}}$	$E_T, \text{ В}$
0,500	$-1,117 + 2,45 \cdot 10^{-4} \cdot T$
0,200	$-1,117 + 2,00 \cdot 10^{-4} \cdot T$
0,100	$-1,109 + 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot T$
0,050	$-1,115 + 1,05 \cdot 10^{-4} \cdot T$
0,010	$-1,352 + 0,25 \cdot 10^{-4} \cdot T$

Согласно имеющимся данным, растворы  $\text{AgCl}$  в эквимольной смеси  $\text{KCl-NaCl}$  в широком интервале составов ведут себя как идеальные, что позволяет легко рассчитать потенциал электрода  $\text{Ag} | \text{AgCl}, (\text{NaCl-KCl})$  по отношению к хлорному электроду сравнения.

Применение асбестовых и других пористых диафрагм не может устранить полностью взаимную диффузию компонентов расплавов, особенно при длительных экспериментах. Для хлоридных расплавов также успешно применяются электроды сравнения со стеклянными мембранами. Примером может служить электрод:

$\text{Ag}$	1%-ный (по массе) раствор $\text{AgCl}$ в эвтектической смеси $\text{LiCl-KCl}$	Стеклянная диафрагма	Исследуемый расплав
-------------	---------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------	------------------------

В конструктивном отношении такие электроды представляют собой либо трубку с раздутым на конце шариком, либо тонкой диафрагмой заканчивается срез трубки.

Для высокотемпературных измерений (1150–1200 К) применяют серебряный электрод в расплаве  $\text{AgCl-NaCl}$  с корпусом из специального фарфора (состав в % по массе:  $\text{Na}_2\text{O}$  2,5;  $\text{SiO}_2$  73,1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  24,4), обладающего чисто катионной проводимостью, причем в переносе тока участвуют только катионы натрия.

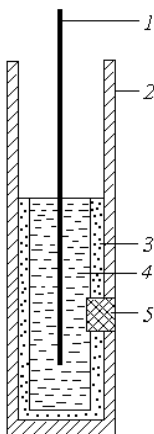
Серебряные электроды сравнения различной конструкции используются также при исследовании сульфатных, бромидных расплавов.

**Натриевые электроды сравнения.** Электродная система «натрий–стекло» может быть использована в качестве электрода сравнения в растворах, содержащих ионы натрия.

В зависимости от интервала температур в металлическую фазу можно добавлять ртуть, олово, свинец.

Весьма простым и удобным является натриевый микроэлектрод, представляющий собой запаянный с одного конца капилляр (внутренний диаметр менее 1 мм) из стекла с высоким содержанием

Рис. 2.5. Электрод сравнения для фторидных расплавов: 1 – никелевая проволока; 2 – цилиндр из нитрида бора; 3 – внутренний цилиндр из пиролитического нитрида бора; 4 – электролит (эвтектическая смесь NaF–NiF<sub>2</sub>); 5 – пробка из смеси нитрида бора и фторида натрия (20% масс. NaF).



оксида натрия (до 30 мол.% Na<sub>2</sub>O), заполненный натрием. В верхний открытый конец капилляра вставляется токоподвод из молибденовой или железной проволоки. Рабочий интервал температур – от 400 до 700 К. Электрод успешно применялся при исследованиях самых разнообразных расплавов (хлоридных, полисульфидных, ацетатных и т. п.), содержащих ионы натрия.

### ***Электроды сравнения для фторидных расплавов.***

Из-за высокой агрессивности расплавленных фторидов трудно подобрать в достаточной мере устойчивый конструкционный материал для электрода сравнения. В последнее

время для этих целей используют нитрид бора в компактном состоянии в виде готовых изделий и в виде прессованных композиций. Одна из возможных конструкций электрода сравнения приведена на рис. 2.5.

Правильный выбор электрода сравнения, стабильность и воспроизводимость его потенциала чрезвычайно важны при термодинамических и кинетических исследованиях процессов на жидких и твердых электродах в расплавленных электролитах.

## **2.2.2. Ряды потенциалов в расплавленных солях**

Для индивидуальных веществ (галогенидов, оксидов) ряды потенциалов могут быть составлены исходя из величин стандартных ЭДС, которые либо непосредственно измеряются, либо рассчитываются на основании термодинамических данных. Однако в технологической практике применяются, как правило, не



индивидуальные расплавленные соли, а их смеси, растворы солей в различных растворителях (типичные растворители:  $\text{LiCl-KCl}$ ,  $\text{KCl-NaCl}$ ,  $\text{KCl-NaCl-MgCl}_2$  и т. п.). В то же время природа солевой фазы, ее катионный и анионный состав оказывают большое влияние на равновесные потенциалы металлов. Так, например, измерения ЭДС цепей с металлическим и хлорным электродами показали, что коэффициенты активности потенциалопределяющих катионов уменьшаются по мере увеличения радиуса ионов щелочных металлов в ряду их расплавленных хлоридов от  $\text{LiCl}$  к  $\text{CsCl}$ , а равновесные потенциалы соответствующих металлов при одинаковых температурах и концентрациях становятся более электроотрицательными. Аналогичное явление наблюдается в бромидных, иодидных расплавах. Для каждого растворителя нужен свой ряд потенциалов. Необходимо обратить внимание еще на одну особенность, свойственную расплавленным солям. Для большого числа соединений нет ни экспериментальных, ни расчетных данных о величине стандартной ЭДС. Практически могут быть изучены только относительно разбавленные растворы таких соединений в различных растворителях.

Так, например, хлоридные расплавы используются для получения, рафинирования, разделения таких металлов, как титан, цирконий, гафний, торий, бериллий и т. п. Расплавленные хлориды этих металлов обычных степеней окисления очень летучи, поэтому часто работают с их разбавленными растворами в хлоридах щелочных или щелочноземельных металлов, выделяющихся на катоде при более электроотрицательных потенциалах.

Как известно, в реальных системах может быть выявлена область таких разбавлений, когда выполняется закон Генри и коэффициент активности растворенного компонента сохраняет постоянное значение. Протяженность этой области определяется прежде всего индивидуальными особенностями системы, характером взаимодействия между компонентами, но зависит и от точности определения коэффициента активности. Чем ниже точность

определения коэффициента активности, тем шире область составов, где соблюдается закон Генри.

Выражение для потенциала металлического электрода в расплаве, содержащем ионы этого металла, можно записать следующим образом:

$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \ln x_i + (RT/zF) \ln \gamma_i. \quad (2.11)$$

Строго говоря, в выражение для потенциала электрода должны входить коэффициент активности и концентрация ионов потенциалопределяющего компонента. Поскольку, однако, потенциал измеряется относительно электрода сравнения (например, хлорного) и представляет собой, по существу, взятую с обратным знаком ЭДС цепи образования, то в уравнении (2.11) можно пользоваться термодинамическими коэффициентами активности растворенной соли и ее концентрацией в молярных долях. Если ЭДС такой цепи линейно зависит от  $\ln x_i$ , то величина  $\gamma_i$  оказывается постоянной, равной предельному коэффициенту активности  $\gamma_i^{\infty}$ . Выражение (2.11) принимает вид

$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \ln \gamma_i^{\infty} + (RT/zF) \ln x_i. \quad (2.12)$$

Сумма двух первых членов в правой части уравнения (2.12) носит название условного стандартного потенциала:

$$E^{\circ} + (RT/zF) \ln \gamma_i^{\infty} = E^*. \quad (2.13)$$

Величину  $E^*$  можно рассматривать как стандартный электродный потенциал металла по отношению к его ионам в данной солевой среде. Если  $E^{\circ}$  – величина, не зависящая от соли растворителя и характеризующая только природу растворенной соли, то  $E^*$  зависит от природы растворителя и учитывает взаимодействие растворенной соли со средой. Величины  $E^{\circ}$  и  $E^*$  становятся идентичными только в том случае, если растворенная соль образует с растворителем идеальный раствор ( $\gamma_i$  при всех составах равно

единице). Введение понятия условного стандартного потенциала является вынужденной мерой, связанной со спецификой поведения многих расплавленных солей. Практическая полезность этого понятия несомненна. По величинам условных стандартных потенциалов легко рассчитать потенциалы разряда ионов в области разбавленных растворов. Как отмечено Марковым, ряды потенциалов металлов, составленные с помощью условных стандартных потенциалов для различных солевых сред, – это единственные ряды потенциалов для расплавленных солей, имеющие реальное практическое значение.

Т а б л и ц а 2.1

**Условные стандартные электродные потенциалы металлов  
в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl при 723 К  
(относительно хлорного электрода сравнения)**

Система	$E^*$ , В	Система	$E^*$ , В
Mg, MgCl <sub>2</sub>	–2,796	Cu, CuCl	–1,067
Al, AlCl <sub>3</sub>	–2,013	Ni, NiCl <sub>2</sub>	–1,011
Mn, MnCl <sub>2</sub>	–2,065	Sb, SbCl <sub>3</sub>	–0,886
Zn, ZnCl <sub>2</sub>	–1,782	Ag, AgCl	–0,853
Tl, TlCl	–1,586	Bi, BiCl <sub>3</sub>	–0,804
Cd, CdCl <sub>2</sub>	–1,532	Pd, PdCl <sub>2</sub>	–0,430
Fe, FeCl <sub>2</sub>	–1,387	Pt, PtCl <sub>2</sub>	–0,216
Pb, PbCl <sub>2</sub>	–1,317	Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>–</sup>	0,00
Sn, SnCl <sub>2</sub>	–1,298	Au, AuCl	0,095
Co, CoCl <sub>2</sub>	–1,207		

В табл. 2.1 приведены в качестве примера значения  $E^*$  для ряда металлов в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl. Величины условных стандартных потенциалов могут быть определены только экспериментально, из измерений ЭДС соответствующих цепей. Для многих систем, приведенных в табл. 2.1, имеются достаточно надежные данные о стандартных электродных потенциалах.

Таблица 2.2

**Электрохимические ряды металлов в расплавленных солях**

Растворители	Температура, К	Электрохимические ряды
Индивидуальные фториды	1273	Ba, Sr, Ca, Na, K, Mg, Li, Al, Mn, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Ag
NaF–KF	1273	Na, Mg, Li, Al, Mn, Zn, Cd, Ce, Pb, Co, Ni, Bi
Индивидуальные хлориды	1073	Ba, Sr, K, Li, Na, Ca, La, Mg, Th, Be, Mn, Al, Tl, Zn, Cd, Pb, Sn, Ni, Co, Hg, Bi, Sb
LiCl–KCl	723	Li, La, Mg, Th, Hf, Mn, U, Zr, Al, Be, Ta, Ti, Zn, Tl, W, Cd, Mo, V, Ga, In, Co, Ni, Ag, Sb, Bi, Hg, Cu, Pd, Pt
NaCl–KCl	973	Mg, Th, U, Mn, Hf, Al, Zr, Ti, Zn, Tl, Cr, Fe, Pb, Sn, Co, Cu, Ni, Ag, Pb, Pt, Au
NaCl–KCl–SrCl <sub>2</sub>	973	Na, Be, Mn, Al, Tl, Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Co, Ni, Ag, Hg, Bi
NaCl–KCl–MgCl <sub>2</sub>	723	Na, Be, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Pb, Cr, Sn, Co, Ni, Ag, Cu, Pd, Pt, Au
Индивидуальные бромиды	973	Ba, K, Sr, Li, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Zn, Cd, Pb, Sn, Ag, Cu, Co, Hg, Bi, Sb
NaBr–KBr	973	Na, Ca, Mn, Be, Tl, Zn, Al, Cd, Pb, Co, Sn, Ag, Cu, Ni, Hg, Bi,
Индивидуальные иодиды	973	Na, Mg, Mn, Tl, Zn, Cd, Al, Ag, Sn, Pb, Cu, Bi, Hg, Co, Sb
NaI	973	Na, Mn, Tl, Be, Zn, Cd, Al, Ag, Sn, Cu, Pb, Co, Ni, Hg, Bi, Sb

Сопоставление величин  $E^\circ$  и  $E^*$ , как это видно из уравнения (2.13), позволяет получить сведения о предельном коэффициенте активности растворенной соли. На основании сведений о величинах  $E^\circ$  построены ряды потенциалов в индивидуальных расплавленных солях, а с помощью значений  $E^*$  – в различных растворителях (табл. 2.2). Каждый последующий металл в ряду имеет более положительное значение потенциала.

## 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

### 3.1. АКТИВНОСТЬ, КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ, ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Как видно из предыдущей главы, измерения ЭДС с солевыми смесями позволяют определить парциальные молярные термодинамические функции для одного из компонентов двойной системы. Для системы  $\text{PbCl}_2\text{--NaCl}$  можно определить парциальные молярные свойства хлорида свинца, для смеси  $\text{AgI--KI}$  – йодида серебра и т. д. Речь идет о компоненте, участвующем в потенциалобразующем процессе рассматриваемой электрохимической цепи. Условно будем его называть компонентом 1. В соответствии с приведенными в предыдущей главе уравнениями парциальная молярная энергия Гиббса компонента 1 может быть вычислена непосредственно из измерений ЭДС цепи:

$$\Delta G_1 = -zFE. \quad (3.1)$$

В свою очередь,  $\Delta G_1 = RT \ln a_1$ , где  $a_1$  – активность компонента 1 в смеси. Как известно, парциальная молярная энергия Гиббса  $\Delta G_1$  носит также название химического потенциала  $\mu_1$ ,  $\Delta G_1 = \Delta \mu_1^*$ .

Выражение для химического потенциала отдельного компонента в реальных (неидеальных) смесях с использованием понятия об активности в развернутом виде может быть записано так:

---

\* Более подробно сведения об интегральных и парциальных термодинамических функциях, активности, выборе стандартного состояния изложены в учебном пособии: Морачевский А. Г. Физическая химия. Гетерогенные системы: учебное пособие / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. — СПб. : Лань, 2015. — 192 с.

$$\mu_i(p, T, x_i) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i^\circ(p, T) + RT \ln a_i(p, T, x_i). \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) полностью аналогично уравнению (3.1) только записано для удобства последующего обсуждения в развернутом виде с использованием химических потенциалов:

$$\Delta G_i = \mu_i(p, T, x_i) - \mu_i^\circ(p, T).$$

Из уравнения (3.2) видно, что химический потенциал  $i$ -го компонента зависит от давления (для конденсированных систем незначительно), от температуры и концентрации данного компонента, а в более широком толковании – от состава системы. Величина  $\mu_i^\circ$  – стандартное значение химического потенциала  $i$ -го компонента зависит от давления, температуры и выбора *стандартного состояния* для этого компонента; концентрация компонента и состав системы на величину  $\mu_i^\circ$  не влияют.

Активность компонента  $a_i(p, T, x_i)$  – сложная функция температуры, давления и состава раствора. Для систем, рассматриваемых при постоянных давлении и температуре, достаточно учитывать только зависимость активности от состава раствора. В общем случае без каких-либо внутермодинамических допущений зависимость активности  $i$ -го компонента от концентрации в явном виде выразить не представляется возможным. Активность компонента связывается с его концентрацией с помощью коэффициента активности, который при постоянных давлении и температуре неявным образом зависит от состава:

$$a_i = x_i \gamma_i, \quad (3.3)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента. Коэффициент активности отражает всю совокупность межмолекулярных или межионных взаимодействий, ведущих к отклонению данной системы от идеального поведения. Для систем, ведущих себя идеально, коэффициент активности равен 1.

Важно отметить: *активность и коэффициент активности – безразмерные величины*. В этом легко убедиться из следующих зависимостей. Активность компонента может быть выражена через разность химических потенциалов этого компонента в реальном растворе и в стандартном состоянии:

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}.$$

Числитель и знаменатель этого выражения имеют размерность энергии, отнесенной к одному молю.

Наряду с методом ЭДС для определения активности одного из компонентов солевой системы применяется рассмотренный в главе 1 метод измерения давления насыщенного пара. Этот метод удобно применять только в тех случаях, когда летучим является только один из компонентов солевой смеси, т.е. когда общее давление пара можно отождествить с парциальным давлением наиболее летучего компонента. Как известно, для идеальных систем, согласно закону Рауля,  $p_i = p_i^\circ x_i$ , где  $p_i$  – парциальное давление компонента над раствором, а  $p_i^\circ$  – давление пара над чистым  $i$ -м компонентом при той же температуре. Для неидеальных систем аналогичное выражение записывается так:  $p_i = p_i^\circ a_i$ . Соответственно

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}.$$

Из уравнения (3.3) видно, что если активность компонента – величина безразмерная, то и коэффициент активности компонента – также безразмерная величина. В зависимости от способа выражения концентрации компонента в той или иной фазе переменного состава (растворе) можно записать:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i = \\ &= \mu_i^{\circ,m} + RT \ln \gamma_i^m m_i = \mu_i^{\circ,c} + RT \ln \gamma_i^c c_i, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где коэффициенты активности при данной температуре  $\gamma_i$ ,  $\gamma_i^m$ ,  $\gamma_i^c$  остаются неявными (неизвестными) функциями от состава фазы переменного состава,  $m$  – моляльность раствора,  $c$  – молярность. В разбавленных растворах концентрации, выраженные в разных единицах, пропорциональны друг другу. В этом случае коэффициенты активности можно принять одинаковыми, а постоянные множители, связанные с переходом от одного способа выражения концентрации к другому, включить в слагаемые  $\mu_i^\circ$ ,  $\mu_i^{\circ,m}$ ,  $\mu_i^{\circ,c}$  (они будут различными).

Следует заметить, что для расплавленных солей при научных исследованиях для выражения состава системы, как правило, используются молярные доли или пропорциональные им молярные проценты. Только при описании технологических процессов могут встречаться весовые проценты (проценты по массе).

Метод активностей получил широкое распространение в термодинамике фаз переменного состава – водных и неводных растворов, солевых систем, металлических сплавов. Хотя замена одной неявной функции  $\mu_i(p, T, x_i)$  на другую неявную функцию  $a_i(p, T, x_i)$  не решает проблемы природы растворов, но облегчает решение целого ряда конкретных задач:

– разность химических потенциалов  $\mu_i(p, T, x_i) - \mu_i^\circ(p, T) = RT \ln a_i$  оказывается значительно более простой, чем каждая из двух величин в левой части этого уравнения. Абсолютное значение химического потенциала определить термодинамическими методами невозможно. Для определения активности компонентов в растворах той или иной природы существует большое число экспериментальных методов. Вычисление активностей, коэффициентов активности компонентов, других, связанных с этими величинами термодинамических функций, стало основным способом представления результатов работ в области экспериментальной термодинамики;



– метод активностей, существо которого заключается в замене концентрации компонента его активностью, делает возможным использование математического аппарата химической термодинамики при рассмотрении реальных систем, достаточно концентрацию заменить активностью. Активность определяется из эксперимента, все способы ее расчета, основанные на использовании различных моделей, являются приближенными.

Из выражения (3.4) видно, что  $\mu_i = \mu_i^\circ$  при  $a_i = 1$ . Состояние, когда активности и коэффициенту активности компонента задаются строго определенные значения, называется *стандартным состоянием*. Выбор стандартного состояния – это способ определения величины  $\mu_i^\circ(p, T)$ , т. е. выбор удобной начальной точки отсчета для последующих вычислений. Нет обязательного для всех случаев способа выбора стандартного состояния.

Для разных типов расплавленных солевых систем могут быть выбраны наиболее удобные в каждом конкретном случае стандартные состояния, но основными являются симметричная и несимметричная системы отсчета химического потенциала (симметричный и несимметричный методы нормирования термодинамических функций). Другие методы выбора стандартного состояния применяются гораздо реже.

***Симметричный способ выбора стандартного состояния*** (симметричная система отсчета). При симметричном способе все компоненты раствора, расплава, твердой фазы переменного состава равноправны, нет деления на растворитель и растворенные вещества. Способ удобнее всего применять при неограниченной смешиваемости компонентов, когда могут быть реализованы системы любого состава (для двухкомпонентных систем 1–2 от  $x = 0$  до  $x = 1$ ). За стандартное состояние для системы с любым числом компонентов принимается состояние чистого компонента при заданных давлении и температуре: при  $x_i = 1$ ,  $a_i = 1$ ,  $\gamma_i = 1$ .

Коэффициенты активности веществ, присутствующих в рассматриваемой гомогенной фазе в незначительном количестве (в пределе  $x_i \rightarrow 0$ ), называются коэффициентами активности при бесконечном разбавлении или предельными коэффициентами активности ( $\gamma_i^\infty$ ). При симметричном выборе стандартного состояния в зависимости от степени взаимодействия между компонентами величина  $\gamma_i^\infty$  ( $\ln \gamma_i^\infty$ ) может изменяться в весьма широких пределах.

Величины  $\gamma_i^\infty$  содержат полезную информацию о характере взаимодействия между компонентами и во многих случаях используются при технологических расчетах.

**Несимметричный способ выбора стандартного состояния** (несимметричная система отсчета). При несимметричной нормировке компоненты раствора (расплава) не являются равноправными – один из них выступает в качестве растворителя, а остальные – растворенные вещества. В ряде случаев, например при рассмотрении водных растворов, такая нормировка представляется более удобной. Для растворителя по-прежнему за стандартное состояние принимается чистый компонент:  $\gamma_i = 1$  при  $x_i \rightarrow 1$  (при  $T$  и  $p$  const). Для растворенных веществ  $\gamma_i \rightarrow 1$  при  $x_i \rightarrow 0$ . В соответствии с уравнением (3.4) для выражения концентрации растворенных веществ можно применять не только молярные доли ( $x_i$ ), но и моляльность ( $m_i$ ) или молярность ( $c_i$ ). Переход от одного стандартного состояния к другому не вызывает трудностей, так как величина химического потенциала – компонента  $\mu_i$  – определяется только объективными факторами (природой раствора, температурой, давлением) и не зависит от выбора стандартного состояния и способа выражения концентрации.

Более подробно это рассмотрено в указанном на с. 69 учебном пособии.

При экспериментальном исследовании термодинамических свойств солевых систем, независимо от числа компонентов, как

правило, удастся определить парциальные молярные характеристики только для одного из компонентов. Это же относится к активности и коэффициенту активности. Как уже отмечалось в предыдущей главе, для двойных систем взаимосвязь между коэффициентами активности компонентов выражается с помощью уравнения Гиббса – Дюгема в виде уравнения (2.6). Если из эксперимента известна зависимость  $\ln \gamma_1 = f(x_1)$ , то на основании уравнения (2.6) можно записать:

$$d \ln \gamma_2 = - \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1. \quad (3.5)$$

Поскольку величина  $\ln \gamma_1$  при  $x_1 \rightarrow 0$  имеет конечное значение, интегрирование уравнения (3.5) можно выполнить в следующих пределах:

$$\ln \gamma_2 = - \int_{\substack{\ln \gamma_1 \\ \text{при} \\ x_2=1}}^{\substack{\ln \gamma_1 \\ \text{при} \\ x_2}} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1. \quad (3.6)$$

Соответствующее графическое построение представлено на рис. 3.1, а. При  $x_2 = 1$  ( $x_1 = 0$ ) величина  $\ln \gamma_1$  имеет конечное значение и является нижним пределом интегрирования. Заштрихованная площадь на рис. 3.1, а соответствует подынтегральному выражению в уравнении (3.6).

Однако часто форма графика оказывается значительно менее удобной для определения подынтегрального выражения.

Даркен (1950) предложил при интегрировании уравнения (3.5) воспользоваться вспомогательной функцией

$$\alpha = \ln \gamma_1 / (1 - x_1)^2 = \ln \gamma_1 / x_2^2.$$

Тогда

$$\ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2, \quad d \ln \gamma_1 = 2 \alpha_1 x_2 dx_2 + x_2^2 d \alpha_1.$$

Подставив последнее выражение в уравнение (3.6), получим

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} 2\alpha_1 x_1 dx_2 - \int_{x_2=1}^{x_2} x_1 x_2 d\alpha_1.$$

Дальнейшие преобразования приводят к зависимости

$$\ln \gamma_2 = -\alpha_1 x_1 x_2 + \int_{x_1=1}^{x_1} \alpha_1 dx_1. \quad (3.7)$$

Уравнение (3.7) для любых двойных систем является удобной интегральной формой уравнения Гиббса – Дюгема. Величину интеграла легко определить графически (рис. 3.1, б).

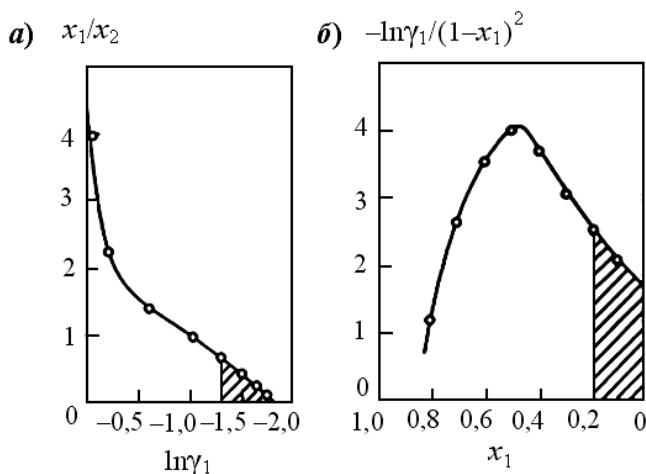


Рис. 3.1. Графическое интегрирование при расчетах с помощью уравнений: а – (3.6); б – (3.7)

Из уравнения (3.7) можно получить столь же удобные выражения для интегральных избыточных термодинамических функций двухкомпонентных систем:

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1 - x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta G_1^{\text{изб}}}{(1 - x_1)^2} dx_1, \quad (3.8)$$

$$\Delta H = (1 - x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta H_1}{(1 - x_1)^2} dx_1, \quad (3.9)$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = (1 - x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta S_1^{\text{изб}}}{(1 - x_1)^2} dx_1. \quad (3.10)$$

В двойных расплавленных солевых системах наблюдаются положительные, отрицательные и знакопеременные отклонения изотерм активности от идеального поведения (от закона Рауля). Как уже упоминалось в главе 1, отрицательные отклонения связываются с процессами комплексобразования в расплавленных системах, что особенно характерно для тех систем, фазовые диаграммы которых указывают на образование в них соединений, плавящихся конгруэнтно. Еще раз подчеркнем, что растворы расплавленных солей преимущественно представляют собой ионные растворы с сохранением ближней упорядоченности, подобной таковой в кристаллах, но не сохраняют дальнего порядка. В связи с этим существенное влияние на свойства растворов должны оказывать размеры и заряды ионов. Вопрос о комплексобразовании в растворах расплавленных солей кратко рассмотрен нами в первой главе учебного пособия (раздел 1.1). Термодинамические свойства солевых систем как в твердом, так и в жидком состояниях в преобладающей степени определяются электростатическими силами взаимодействия между ионами. Здесь мы только на ряде конкретных примеров покажем, что общее положение как для металлических, так и для солевых систем о связи фазовой диаграммы с отклонениями от идеального поведения в расплавленном состоянии полностью сохраняет свое значение. Рассмотрим зависимость коэффициента активности потенциалопределяющего компонента и интегральной

молярной избыточной энергии Гиббса системы в целом от состава для некоторых хорошо изученных систем.

На рис. 3.2 приведены зависимости коэффициента активности хлорида свинца (II) в двойных системах, образованных с хлоридами щелочных металлов при 973 К. В системе  $\text{PbCl}_2\text{--LiCl}$  наблюдаются очень умеренные положительные отклонения от идеального поведения. В системе  $\text{PbCl}_2\text{--NaCl}$  – небольшие отрицательные отклонения, которые значительно возрастают при переходе к системам  $\text{PbCl}_2\text{--KCl}$  и  $\text{PbCl}_2\text{--RbCl}$ . Это находится в полном соответствии с фазовыми диаграммами систем. Хлорид свинца с хлоридами лития и натрия образует системы эвтектического типа, с  $\text{KCl}$  и  $\text{RbCl}$  – системы с плавящимися конгруэнтно соединениями.

Таким образом, увеличение радиуса катиона щелочного металла в ряду  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$  приводит к увеличению отрицательных отклонений от идеального поведения. Это проявляется также в системах, образованных  $\text{PbBr}_2$  с бромиды щелочных металлов,  $\text{MgCl}_2$  с хлоридами щелочных металлов.

В присутствии относительно больших по размеру катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  комплексные ионы свинца  $[\text{PbCl}_4]^-$  и  $[\text{Pb}_2\text{Cl}_5]^-$  достаточно устойчивы, о чем говорят не только отклонения от идеального поведения коэффициентов активности, но и форма изотерм ряда кривых состав–свойство (молярного объема, поверхностного натяжения, электрической проводимости). Следует также отметить,

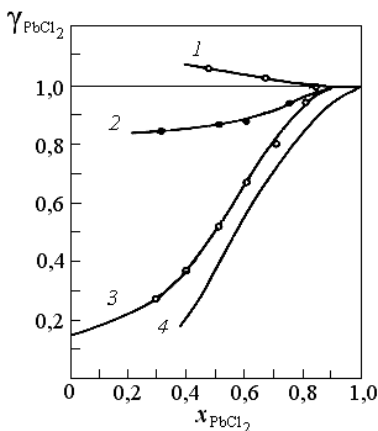


Рис. 3.2. Коэффициент активности  $\text{PbCl}_2$  в растворах хлорида свинца с хлоридами различных металлов при 973 К: 1 – с  $\text{LiCl}$ ; 2 – с  $\text{NaCl}$ ; 3 – с  $\text{KCl}$ ; 4 – с  $\text{RbCl}$ .

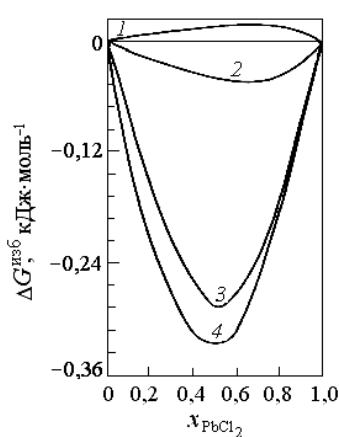


Рис. 3.3. Зависимость интегральной молярной избыточной энергии Гиббса для систем, образованных хлоридом свинца с хлоридами щелочных металлов при 973 К: 1 –  $\text{PbCl}_2\text{--LiCl}$ ; 2 –  $\text{PbCl}_2\text{--NaCl}$ ; 3 –  $\text{PbCl}_2\text{--KCl}$ ; 4 –  $\text{PbCl}_2\text{--RbCl}$ .

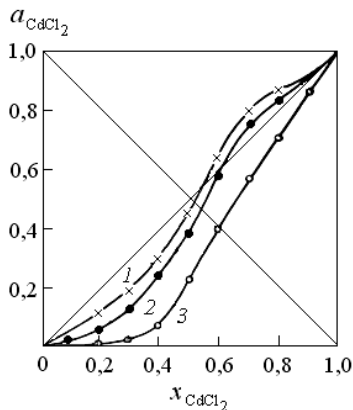


Рис. 3.4. Изотерма активности  $\text{CdCl}_2$  в системах:  $\text{CdCl}_2\text{--BaCl}_2$  (1),  $\text{CdCl}_2\text{--NaCl}$  (2),  $\text{CdCl}_2\text{--KCl}$  (3) при 973 К.

что при большом содержании  $\text{KCl}$  в расплаве  $\text{PbCl}_2\text{--KCl}$  число переноса иона свинца, не входящего в состав комплексного иона, близко к нулю. На рис. 3.3 приведена зависимость от состава интегральной молярной избыточной энергии Гиббса для расплавов  $\text{PbCl}_2$  с хлоридами щелочных металлов.

При сравнительно маленьком радиусе ионов лития (ионы лития в расплаве свободно размещаются в пустотах, образуемых ионами хлора, даже если они соприкасаются между собой) комплексные ионы свинца не образуются. В этом случае в растворе следует ожидать наличия структурных групп чистых компонентов. В противоположность другим системам, образуемым  $\text{PbCl}_2$  с хлоридами щелочных металлов, которые образуются с увеличением объема, образование расплавов системы  $\text{PbCl}_2\text{--LiCl}$  из чистых жидких компонентов сопровождается уменьшением объема.

Наличие двухзарядных внешнесферных катионов (системы  $\text{PbCl}_2\text{--CaCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2\text{--BaCl}_2$ ) не способствует процессам комплексообразования. Это характерно не только для систем, в которых ионом-комплексообразователем является свинец, но и для систем с  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . На рис. 3.4 приведены изотермы активности для систем  $\text{CdCl}_2\text{--BaCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2\text{--NaCl}$ ,  $\text{CdCl}_2\text{--KCl}$ . Система  $\text{CdCl}_2\text{--BaCl}_2$  относится к числу эвтектических, в системе  $\text{CdCl}_2\text{--NaCl}$  образуются соединения, плавящиеся с разложением, в системе  $\text{CdCl}_2\text{--KCl}$  соединение эквимольного состава плавится конгруэнтно. Аналогичные закономерности наблюдаются в сплавах  $\text{ZnCl}_2$  с хлоридами щелочных металлов.

### 3.2. ЭНТРОПИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ

На усиление взаимодействия в расплавленных солевых смесях по мере увеличения радиуса иона щелочного металла указывает концентрационная зависимость парциальной молярной энтропии смешения. На рис. 3.5 приведена зависимость парциальной молярной энтропии смешения в системах « $\text{MgCl}_2$ –хлорид щелочного металла». По мере усиления комплексообразования в системе с ростом радиуса иона щелочного металла увеличиваются отклонения  $\Delta S_{\text{MgCl}_2}$  от идеальных значений, указанных пунктиром. В системе  $\text{MgCl}_2\text{--NaCl}$  образуются только соединения, плавящиеся с разложением, в системе  $\text{MgCl}_2\text{--KCl}$  – плавящееся конгруэнтно соединение  $\text{MgCl}_2\cdot\text{KCl}$ , в системе  $\text{MgCl}_2\text{--RbCl}$  – два соединения плавятся конгруэнтно, а в системе  $\text{MgCl}_2\text{--CsCl}$  – три соединения. Все это четко отражается на величине парциальной молярной энтропии смешения магния. Если в упрощенном виде оценивать поляризующую способность катиона как отношение  $ze/r^2$ , то, учитывая заряд иона магния (+2) и малый размер ( $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,065$  нм), его поляризующая способность в 13 раз больше, чем у иона  $\text{Cs}^+$  (заряд +1,  $r_{\text{Cs}^+} = 0,169$  нм). В смеси, содержащей ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$ , анионы  $\text{Cl}^-$  будут предпочтительно



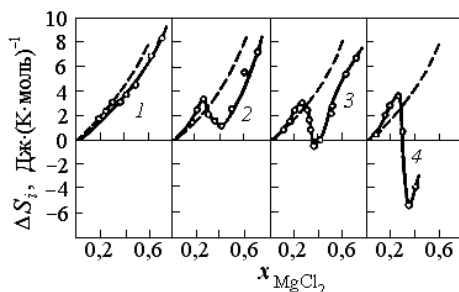


Рис. 3.5. Парциальная молярная энтропия смешения хлорида щелочного металла в расплавах с хлоридом магния от содержания  $\text{MgCl}_2$  (пунктир –  $\Delta S_i^{\text{ид}}$ ): 1 – NaCl, 2 – KCl, 3 – RbCl, 4 – CsCl.

окружать ионы магния. Надо иметь в виду стремление анионов к упорядоченному расположению вследствие поляризационного взаимодействия катион–анион, а также тепловое движение ионов, нарушающее упорядоченность. Необходимо принимать во внимание и кулоновские силы отталкивания между соседними ионами. Спектрофотометрическими исследованиями установлено, что в хлоридных расплавах ион  $\text{Mg}^{2+}$  окружен в среднем четырьмя ионами  $\text{Cl}^-$  с образованием комплексного аниона  $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ . Ассоциация ионов с образованием комплексных частиц сказывается на термодинамических свойствах расплавов. Как видно из рис. 3.5, наблюдаются минимумы на кривых парциальной молярной энтропии смешения. Как и следовало ожидать, исходя из состава комплексного иона, минимумы лежат вблизи состава  $x_{\text{MgCl}_2} = 0,33$ .

В зависимости от размера трехвалентного катиона бинарные системы типа  $\text{AX}_3\text{--BX}$  могут либо иметь, либо не иметь минимумов на кривых парциальной молярной энтропии смешения. Для системы  $\text{LaCl}_3\text{--KCl}$  отклонения  $\Delta S_{\text{KCl}}$  от идеальных значений очень невелики, в системе  $\text{YCl}_3\text{--KCl}$  кривая  $\Delta S_{\text{KCl}}$  имеет четкий минимум и форму, характерную для систем с сильным взаимодействием. Вероятный состав комплексных ионов в этом случае  $\text{YCl}_6^{3-}$ .

Энтальпия смешения является весьма важной термодинамической характеристикой процесса взаимодействия между компонентами в солевых системах. Ее величина непосредственно связана со структурой расплава и силами межчастичного взаимодействия. Наиболее простой метод определения теплового эффекта при смешении расплавленных солей сводится к измерению изменения энтальпии ( $H_{T_2} - H_{T_1}$ ) для чистых компонентов и смесей различного состава. Если в системе образуется простая эвтектика, то при температуре  $T_1$  (обычно 298 К) теплота образования равна нулю и величина  $\Delta H$  при температуре  $T_2$  рассчитывается с помощью уравнения

$$\Delta H = (H_{T_2} - H_{T_1})_{\text{смесь}} - x_1 (H_{T_2} - H_{T_1})_{\text{соль 1}} - x_2 (H_{T_2} - H_{T_1})_{\text{соль 2}}.$$

Типичным примером является система KF–LiF, которая относится к числу эвтектических и где взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует. При стандартной температуре в этом случае энтальпия солевых смесей линейно меняется с изменением состава от одного чистого компонента к другому (рис. 3.6). Разница между кривой энтальпии и аддитивной прямой представляет собой энтальпию смешения этих расплавленных солей.

Другой метод заключается в непосредственном измерении теплового эффекта при смешении расплавленных солей. Оба метода имеют свои преимущества и недостатки. Прямое

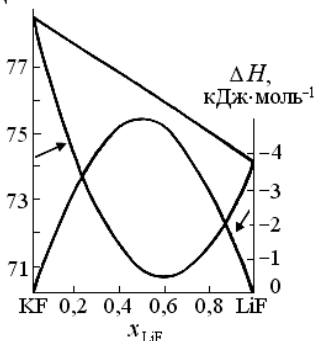


Рис. 3.6. Молярная энтальпия солевых смесей и энтальпия смешения компонентов KF–LiF

калориметрирование высокотемпературного процесса смешения требует довольно сложной аппаратуры, учитывая высокие коррозионную активность и летучесть расплавленных солей. Тем не менее все же данные, полученные этим путем, наиболее надежны. Измерение изменения энтальпии образцов можно производить, помещая их в запаянные ампулы, в гораздо более простой калориметрической аппаратуре, однако при этом интересующий тепловой эффект находится как разность больших величин, каждая из которых вносит определенную погрешность. В общем случае при наличии взаимной растворимости фаз в твердом состоянии или при образовании соединений измерения энтальпии солей должны быть дополнены определением стандартных теплот образования при температуре  $T_1$  (298 К) через теплоты растворения чистых компонентов и заранее сплавленных и охлажденных до температуры  $T_1$  солевых смесей.

Зависимость энтальпии смешения от состава обычно выражают с помощью уравнений следующего вида:

$$\Delta H = x_1 x_2 (a + b x_2 + c x_1 x_2) \quad (3.11)$$

или

$$\Delta H = x_1 x_2 (a + b x_2 + c x_2^2 + d x_2^3). \quad (3.12)$$

Величины  $\Delta H / x_1 x_2$  назовем энтальпийным параметром и обозначим  $\lambda$ . Рассмотрим прежде всего предельные значения  $\lambda$  при  $x_2 \rightarrow 0$  и  $x_1 \rightarrow 0$ .

Из общего соотношения, связывающего интегральную и парциальные величины, вытекает

$$\frac{\Delta H}{x_1 x_2} = \frac{\Delta H_1}{x_2} + \frac{\Delta H_2}{x_1}.$$

При  $x_1 \rightarrow 0$  ( $x_2 \rightarrow 1$ ):  $\Delta H_1 \rightarrow \Delta H_1^\infty$  и  $\Delta H_2 \rightarrow 0$ .

Отсюда

$$\left( \frac{\Delta H}{x_1 x_2} \right)_{x_1 \rightarrow 0} = \lim_{x_2} \frac{\Delta H_1}{x_2} + \lim_{x_1} \frac{\Delta H_2}{x_1} = \Delta H_1^\infty + \lim_{x_1} \frac{\Delta H_2}{x_1}.$$

Последний член в правой части уравнения представляет собой неопределенность вида  $0 : 0$ . По правилу Лопиталья,

$$\lim(\Delta H_2/x_1) = (\partial \Delta H_2 / \partial x_1)_{x_1=0}.$$

Запишем уравнение Гиббса – Дюгема в форме

$$x_1 (\partial \Delta H_1 / \partial x_1) + x_2 (\partial \Delta H_2 / \partial x_2) = 0.$$

Видно, что при  $x_1 = 0$   $(\partial \Delta H_2 / \partial x_2) = 0$ .

Применяя аналогичные рассуждения для случая, когда  $x_2 \rightarrow 0$  ( $x_1 \rightarrow 1$ ), получаем

$$(\Delta H/x_1 x_2)_{x_1=0} = \Delta H_1^\infty; (\Delta H/x_1 x_2)_{x_2=0} = \Delta H_2^\infty.$$

Таким образом, ординаты точек пересечения кривой  $\Delta H/x_1 x_2 = f(x_2)$  с границами концентрационной области ( $x_2 = 0$  и  $x_2 = 1$ ) дают предельные значения парциальной молярной энтальпии смешения компонентов. Форма кривой зависит от характера взаимодействия между компонентами.

Для бинарных систем с симметричным зарядом и общим ионом кривые  $\Delta H$  – состав наблюдаются различной формы (рис. 3.7), но практически они всегда могут быть выражены с помощью уравнения параболического типа (3.11). Параметр  $\lambda$  практически не зависит от состава для систем  $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2\text{--SrCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2\text{--BaCl}_2$ ,  $\text{LiF--NaF}$ ,  $\text{LiI--NaI}$ ,  $\text{MnCl}_2\text{--CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2\text{--CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2\text{--MnCl}_2$ . Энтальпия смешения в этих системах невелика: обычно не превышает  $1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Такого рода системы ведут себя подобно регулярным растворам ( $\Delta H = ax_1 x_2$ ).

Для большинства систем с несимметричным зарядом энтальпия смешения отрицательна. Характерная зависимость величины  $\Delta H$  от

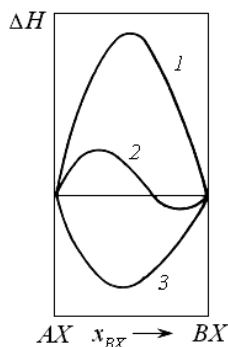


Рис. 3.7. Различные виды зависимости энтальпии смешения от состава солевой фазы (для систем с симметричным зарядом и общим анионом):

$$1 - \Delta H > 0; 2 - \Delta H \geq 0; 3 - \Delta H < 0$$

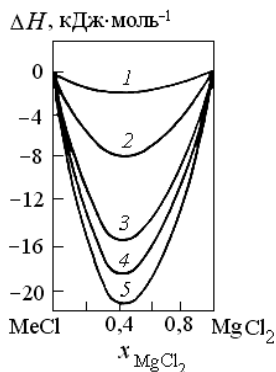


Рис. 3.8. Зависимость энтальпии смешения хлорида магния с хлоридами щелочных металлов от состава:

1 – LiCl–MgCl<sub>2</sub> (1003 K), 2 – NaCl–MgCl<sub>2</sub> (1083 K), 3 – KCl–MgCl<sub>2</sub> (1073 K), 4 – RbCl–MgCl<sub>2</sub> (1003 K), 5 – CsCl–MgCl<sub>2</sub> (1003 K).

радиуса иона щелочного металла в расплавах с MgCl<sub>2</sub> показана на рис. 3.8. Зависимость энтальпии смешения от состава описывается параболическим уравнением (3.11), но энтальпийный параметр может сложно зависеть от состава. В системе MgCl<sub>2</sub>–LiCl образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом, в системе MgCl<sub>2</sub>–NaCl – соединения, плавящиеся с разложением, в системе MgCl<sub>2</sub>–KCl – плавящееся конгруэнтно соединение KCl·MgCl<sub>2</sub> (т. пл. 761 K), в системе MgCl<sub>2</sub>–RbCl – соединения RbCl·MgCl<sub>2</sub> (т. пл. 823 K) и 2RbCl·MgCl<sub>2</sub> (т. пл. 750 K) и в системе MgCl<sub>2</sub>–CsCl – три соединения, из которых наиболее высокую температуру плавления имеет MgCl<sub>2</sub>·CsCl (883 K). Таким образом, фазовые диаграммы отражают усиление взаимодействия при переходе от системы MgCl<sub>2</sub>–LiCl к MgCl<sub>2</sub>–CsCl. Если оценивать поляризующую способность катиона как отношение  $ze/r^2$ , то, учитывая заряд иона Mg<sup>2+</sup> и малый размер ( $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,65 \cdot 10^{-10}$  м), его поляризующая способность в 13 раз

больше, чем у  $\text{Cs}^+$  ( $r_{\text{Cs}^+} = 1,69 \cdot 10^{-10}$  м). В смеси, содержащей ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$ , анионы  $\text{Cl}^-$  будут предпочтительно окружать ионы магния. Реально надо иметь в виду следующие тенденции: стремление анионов к упорядоченному расположению вследствие поляризационного взаимодействия катион–анион и тепловое движение ионов, нарушающее упорядоченность.

Необходимо принимать во внимание и кулоновские силы отталкивания между соседними ионами одного знака заряда. Спектрофотометрическими исследованиями установлено, что в хлоридных расплавах ион  $\text{Mg}^{2+}$  окружен в среднем четырьмя ионами  $\text{Cl}^-$  с образованием комплексного аниона  $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ . Ассоциация ионов с образованием комплексных частиц сказывается на термодинамических свойствах расплавов. Как видно из рис. 3.9, наблюдаются минимумы на кривых энтальпийного параметра. Как и следовало ожидать, исходя из состава комплексного иона, минимумы лежат вблизи состава  $x_{\text{MgCl}_2} = 0,33$ .

Следует отметить, что пользование функцией  $\Delta H/x_1x_2$  требует достаточно высокой точности определения интегральной энтальпии смешения, особенно при малых концентрациях какого-либо из компонентов.

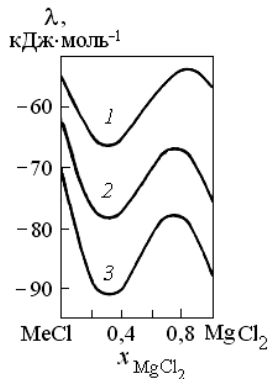


Рис. 3.9. Энтальпийный параметр взаимодействия в системах:  
1 –  $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$  (1073 К),  
2 –  $\text{RbCl}-\text{MgCl}_2$  (1003 К),  
3 –  $\text{CsCl}-\text{MgCl}_2$  (1003 К).

## 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ СОЛЯМИ

Исследования равновесий между расплавленными металлической и солевой фазами имеют большое значение для правильного понимания целого ряда процессов химической технологии и цветной металлургии. При обсуждении систем «металл–соль» различают равновесия, наблюдающиеся при взаимодействии металлов с расплавленными солями, содержащими ионы этих металлов, и равновесия, являющиеся результатом взаимодействия металла с расплавленной солью другого металла. В первом случае обычно говорят о растворении металла в расплавленной соли, во втором – о протекании обменной реакции.

Основное внимание уделяется системам, образованным щелочными металлами, магнием, щелочноземельными металлами и их галогенидами в расплавленном состоянии. Именно эти системы представляют наибольший интерес с точки зрения технологической практики и одновременно позволяют проследить основные закономерности и особенности, свойственные равновесиям «металл–соль». Для иллюстрации некоторых закономерностей используются также хорошо изученные системы, образованные кадмием, свинцом и их галогенидами.

Открытие явления растворимости металлов в расплавленных солях было связано с изучением взаимодействия щелочных металлов с их соединениями. Известный английский химик Дэви (1778–1829) еще в 1807 г. установил, что при электролизе расплавленного КОН происходит окрашивание расплава. Впоследствии аналогичное явление наблюдали при сплавлении ряда других металлов с их расплавленными солями, в частности в системах Na–NaCl, K–KCl,

Rb–RbCl, Cd–CdCl<sub>2</sub>, Pb–PbCl<sub>2</sub> и др. Было установлено, что литий окрашивает свои соли в черный цвет, свинец – в коричневый, кальций – в фиолетовый и т. д. и что все эти изменения окраски связаны с растворением металлов в расплавленных солях. Величина растворимости металлов в расплавленных солях зависит от природы металла и соли, состава металлической и солевой фаз, от температуры.

Большая взаимная растворимость наблюдается в системах, образованных натрием, калием, рубидием, цезием с их расплавленными галогенидами. Системы эти изучены достаточно подробно. Магний довольно мало растворяется в MgCl<sub>2</sub>. Кальций, стронций и барий образуют с расплавленными солями типичные системы с ограниченной растворимостью и верхней критической температурой смешения. Прогнозировать величину взаимной растворимости, исходя из свойств расплавленных металла и соли, не представляется возможным. Можно лишь проследить некоторые закономерности качественного характера.

#### **4.1. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ «МЕТАЛЛ–РАСПЛАВЛЕННАЯ СОЛЬ»**

Диаграммы состояния систем *Me–MeX* (где *Me* – Li, Na, K, Rb, Cs; X – F, Cl, Br, I) представляют собой типичные диаграммы с областью расслаивания (рис. 4.1). Верхняя критическая температура, выше которой металл и соль смешиваются неограниченно, и температура монотектического превращения одного и того же металла уменьшаются в ряду: *MeF* > *MeCl* > *MeBr* > *MeI*.

Для одного и того же галогенида соответствующее уменьшение наблюдается при переходе от лития к цезию. Для системы Li–LiF, например, верхняя критическая температура составляет 1603 К, а для системы Rb–RbF – 1063 К. Растворимость металла в соли увеличивается при переходе от лития к цезию, причем цезий вообще неограниченно растворим в своих галогенидах.



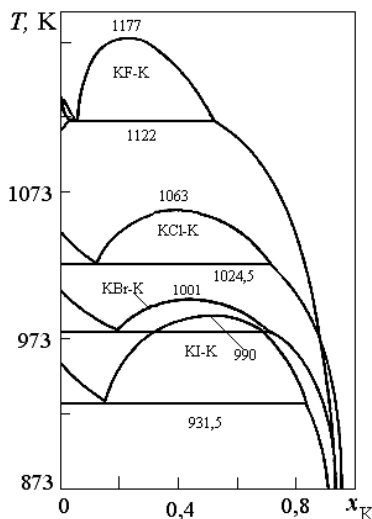


Рис. 4.1. Диаграммы состояния систем, образованных калием и его галогенидами

Таким образом, в системах  $Me-MeX$  четко проявляется тенденция к увеличению взаимной растворимости фаз по мере повышения атомной массы металла, размера и поляризуемости иона галогенида.

Растворимость магния в его галогенидах относительно невелика: в системе  $Mg-MgCl_2$  при 1073 К  $x_{Mg}^{с.ф.} < 0,003$ , при 1273 К 0,007 ( $x_{Mg}^{с.ф.}$  – молярная доля магния в солевой фазе в равновесии с металлом). Полностью диаграмма состояния системы  $Mg-MgCl_2$  не исследована. Фазовые диаграммы всех систем типа  $Me-MeX_2$  ( $Me - Ca, Sr, Ba; X - Cl, Br, I$ ) характеризуются наличием линии монотектических и эвтектических превращений (рис. 4.2). Верхняя критическая температура смешения уменьшается при переходе от кальция к барию. В этом же направлении возрастает растворимость металлов в их расплавленных солях. В ряду «хлорид – бромид – иодид» рост атомного радиуса аниона также ведет к увеличению растворимости металла в его соли.

Основным методом исследования диаграмм состояния систем  $Me-MeX$  и  $Me-MeX_2$  является термический анализ. Его проведение связано с серьезными экспериментальными трудностями, особенно при установлении состава сосуществующих фаз, так как тепловой эффект на границе расслаивания очень мал. Значительную помощь в

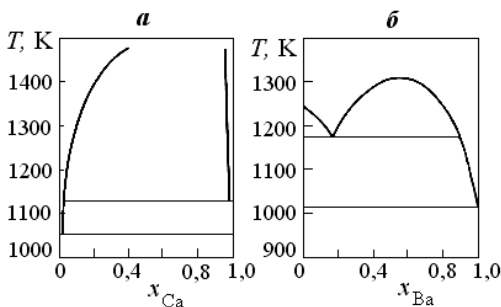


Рис. 4.2. Диаграмма состояния систем:  
а –  $Ca-CaCl_2$ , б –  $Ba-BaCl_2$

химических и электрохимических методов – абсорбция  $\gamma$ -лучей, измерения давления насыщенного пара, измерения ЭДС, изучение зависимости потенциала металлического электрода в расплавленной соли от времени при прохождении тока определенной силы (хронопотенциометрический метод).

## 4.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Термодинамические свойства растворов металлов в расплавленных солях можно определить из измерений давления насыщенного пара или путем расчета из фазовой диаграммы. Оценка термодинамических свойств по данным измерения окислительно-восстановительного потенциала систем «металл–соль» в расплавленном состоянии не приводит к надежным результатам из-за возможной электронной проводимости системы и неоднозначных сведений о механизме растворения металлов в расплавленных солях.

определении границ раздела солевой и металлической фаз могут оказать, в частности, измерения электропроводимости. Для определения растворимости металлов в расплавленных солях может быть применен ряд физико-

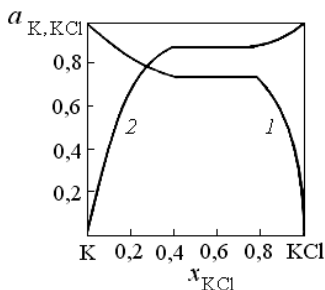


Рис. 4.3. Активность компонентов в системе K–KCl при 1050 K: 1 – K, 2 – KCl.

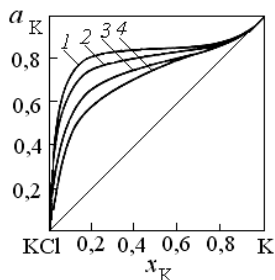


Рис. 4.4. Изотермы активности калия, полученные из измерения давления насыщенного пара калия: 1 – температура 1070 K; 2 – 1100 K; 3 – 1150 K; 4 – 1200 K.

Растворы щелочных металлов в расплавленных галогенидах, как об этом можно судить на основании их фазовых диаграмм, характеризуются значительными положительными отклонениями от идеального поведения.

В качестве примера рассмотрим термодинамические свойства хорошо изученной различными методами, прежде всего путем измерения давления насыщенного пара, системы K–KCl. На рис. 4.3 приведены изотермы активности калия и хлорида калия при температуре более низкой, чем верхняя критическая температура расслаивания. Наблюдаются область расслаивания, горизонтальные участки на изотермах активности и значительные положительные отклонения от идеального поведения. С ростом температуры положительные отклонения изотермы активности калия уменьшаются (рис. 4.4). Аналогичный характер зависимости активности компонентов от состава и температуры наблюдается в системе Cs–CsCl.

Для систем, характеризующихся обширной областью расслаивания и наличием верхней критической температуры, имеется ряд методов расчета термодинамических характеристик, если известна фазовая диаграмма. Наиболее простой метод сводится к

следующему. Можно принять, что в области больших и малых содержаний  $\alpha$ -функция, представляющая отношение  $\ln \gamma_2 / (1 - x_2)^2$ , линейно зависит от состава. Тогда для компонента 2 можно записать:

$$\alpha_2 = \frac{\ln \gamma_2}{(1 - x_2)^2} = A + B(1 - x_2) = A + Bx_1. \quad (4.1).$$

Для компонента 1 в соответствии с уравнением Гиббса – Дюгема (3.5) получим

$$\alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{(1 - x_1)^2} = A + B\left(\frac{1}{2} + x_1\right). \quad (4.2)$$

В уравнениях (4.1) и (4.2)  $A$  и  $B$  – коэффициенты, величина которых определяется составами равновесных фаз.

При таких зависимостях изменение энергии Гиббса при образовании смеси 1–2 из чистых компонентов равно

$$\begin{aligned} \Delta G = RT \left[ (1 - x_2) \ln(1 - x_2) + x_2 \ln x_2 \right] + \\ + RT \left[ (x_2 - x_2^2)(A + B) + (x_2^3 - x_2^2) \frac{B}{2} \right]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Для любой температуры ниже критической составы сосуществующих фаз  $x_2^I$  и  $x_2^{II}$  соответствуют точкам касания при проведении касательной к кривой  $\Delta G = f(x_2)$ . Это позволяет записать следующее выражение:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} \right)_{x_2^I} = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} \right)_{x_2^{II}} = \frac{(\Delta G)_{x_2^I} - (\Delta G)_{x_2^{II}}}{x_2^I - x_2^{II}}. \quad (4.4)$$

Уравнения (4.3) и (4.4) дают возможность определить величины  $A$  и  $B$  при различных значениях  $x_2^I$  и  $x_2^{II}$ . Далее с помощью уравнений (4.1) и (4.2) можно определить коэффициенты активности компонентов расслаивающейся системы для составов, лежащих в областях гомогенности, прилегающих к чистым компонентам 1 и 2.

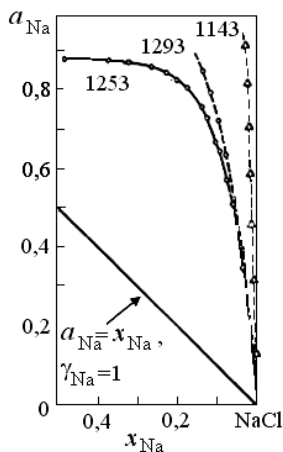


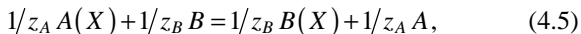
Рис. 4.5. Активность натрия в системе Na–NaCl при различных значениях температуры, К

На рис. 4.5 приведены результаты расчета по этому методу активности натрия в системе Na–NaCl для составов, лежащих в области гомогенности, т. е. не насыщенных натрием растворов.

Весь накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что для растворов металлов в расплавленных солях характерны резко выраженные положительные отклонения от идеального поведения, эндотермический характер смешения, положительные значения избыточной энтропии смешения. Растворы металлов в расплавленных солях ведут себя как типичные системы с областью расслаивания.

### 4.3. ОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ МЕЖДУ РАСПЛАВЛЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ И СОЛЯМИ

Под обменными процессами обычно понимают окислительно-восстановительные реакции между расплавленными солями и металлами, которые можно условно в общем виде записать следующим образом:



где  $A(X)$  и  $B(X)$  – соединения;  $A$ ,  $B$  – металлы;  $X$  – неметалл (преимущественно галоген);  $z_A$ ,  $z_B$ ,  $z_X$  – степени окисления.

Примем для простоты, что  $z_A = z_B = z_X = 1$ . Тогда



Примером может служить реализуемый в технологической практике процесс:  $KCl + Na = NaCl + K$ .

При равновесии образуются две фазы – металлическая и солевая. При наличии некоторой взаимной растворимости фаз в металлической фазе, кроме атомов  $A$  и  $B$ , присутствуют в определенной концентрации катионы  $A^+$ ,  $B^+$ , анионы  $X^-$ . В солевой фазе присутствуют атомы  $A$  и  $B$  (форма их нахождения в солевой фазе в данном случае роли не играет). Рассмотрим каждую фазу отдельно. По условию электронейтральности во всех случаях число анионов задано числом катионов. Для металлической фазы при равновесии можно записать

$$(\mu_A dn_A)^{м.ф.} + (\mu_B dn_B)^{м.ф.} + (\mu_{AX} dn_{AX})^{м.ф.} + (\mu_{BX} dn_{BX})^{м.ф.} = 0. \quad (4.7)$$

Изменения внутри металлической фазы при постоянной температуре происходят таким образом, что общее количество вещества остается постоянным. Это накладывает следующие дополнительные условия:

$$dn_A + dn_{AX} = 0; \quad dn_B + dn_{BX} = 0; \quad dn_{AX} + dn_{BX} = 0.$$

Введение этих условий в уравнение (4.7) приводит к отношению

$$\mu_A^{м.ф.} - \mu_B^{м.ф.} - \mu_{AX}^{м.ф.} + \mu_{BX}^{м.ф.} = 0. \quad (4.8)$$

Аналогичным образом для гомогенной солевой фазы можно записать

$$\mu_A^{с.ф.} - \mu_B^{с.ф.} - \mu_{AX}^{с.ф.} + \mu_{BX}^{с.ф.} = 0. \quad (4.9)$$

Уравнения (4.8) и (4.9) можно объединить с помощью условий для гетерогенного равновесия:

$$\mu_A^{м.ф.} = \mu_A^{с.ф.}; \quad \mu_{AX}^{м.ф.} = \mu_{AX}^{с.ф.}; \quad \mu_B^{м.ф.} = \mu_B^{с.ф.}; \quad \mu_{BX}^{м.ф.} = \mu_{BX}^{с.ф.}.$$

Суммарное уравнение уже не содержит химических потенциалов компонентов, присутствующих в равновесных фазах в небольших количествах ( $\mu_A^{с.ф.}$ ,  $\mu_B^{с.ф.}$ ,  $\mu_{AX}^{м.ф.}$ ,  $\mu_{BX}^{м.ф.}$ ):

$$\Delta G_T = \mu_{BX}^{\text{с.ф.}} + \mu_A^{\text{м.ф.}} - \mu_{AX}^{\text{с.ф.}} - \mu_B^{\text{м.ф.}} = 0.$$

С учетом выражения для химического потенциала получаем:

$$a_{BX}^{\text{с.ф.}} \cdot a_A^{\text{м.ф.}} / a_{AX}^{\text{с.ф.}} \cdot a_B^{\text{м.ф.}} = -\exp\{[(\mu_{BX}^{\circ} - \mu_B^{\circ}) - (\mu_{AX}^{\circ} - \mu_A^{\circ})]/RT\} = K_a \quad (4.10)$$

или

$$(x_{BX}^{\text{с.ф.}} \cdot x_A^{\text{м.ф.}} / x_{AX}^{\text{с.ф.}} \cdot x_B^{\text{м.ф.}})(\gamma_{BX}^{\text{с.ф.}} \cdot \gamma_A^{\text{м.ф.}} / \gamma_{AX}^{\text{с.ф.}} \cdot \gamma_B^{\text{м.ф.}}) = K_a. \quad (4.11)$$

В более краткой форме уравнение (4.10) можно записать так:

$$K_x \gamma_{BX}^{\text{с.ф.}} \cdot \gamma_A^{\text{м.ф.}} / \gamma_{AX}^{\text{с.ф.}} \cdot \gamma_B^{\text{м.ф.}} = K_a.$$

Для реакции (4.5) уравнение (4.10) имеет вид

$$(a_{BX}^{\text{с.ф.}})^{1/z_B} \cdot (a_A^{\text{м.ф.}})^{1/z_A} / (a_{AX}^{\text{с.ф.}})^{1/z_A} \cdot (a_B^{\text{м.ф.}})^{1/z_B} = K_a. \quad (4.12)$$

Значение  $K_a$  можно рассчитать обычным путем с помощью энтальпий образования и стандартных энтропий:

$$\ln K_a = -\Delta G_T^{\circ} / RT = -\Delta H_T^{\circ} / RT + \Delta S_T^{\circ} / R.$$

Величины  $\Delta G_T^{\circ}$ ,  $\Delta H_T^{\circ}$ ,  $\Delta S_T^{\circ}$  характеризуют протекание окислительно-восстановительной реакции при температуре  $T$ .

Если металлическая и солевая фазы близки к идеальным, взаимная растворимость фаз мала, величина  $K_a$  может быть близка к  $K_x$ .

В этом случае для реакции (4.6) получаем особенно простую форму изотерм равновесия (рис. 4.6). Системы, описываемые идеальной формой закона действия масс, дают изотермы равновесия, близкие к гиперболом, которые всегда расположены в одном из треугольников и не пересекают диагонали квадрата. При неидеальном



Рис. 4.6. Изотермы равновесия для реакции (4.6)

поведении сосуществующих фаз, если  $K_a \ll 1$  или  $K_a \gg 1$ , кривые по своей форме могут существенно не отличаться от приведенных на рис. 4.6.

Если  $K_x \ll 1$  (например,  $K_x = 0,01$ ), то кривая состоит в основном из двух частей (рис. 4.6). Одна часть отвечает равновесию между солевой фазой и разбавленным раствором  $A$  в  $B$  (металлическая фаза), т. е.  $x_A^{\text{м.ф.}} \ll 1$  и  $x_B^{\text{м.ф.}} \approx 1$ , что означает  $\gamma_B^{\text{м.ф.}} \approx 1$  и  $\gamma_A^{\text{м.ф.}} \approx \gamma_A^\infty$  (предельное значение при  $(x_A \rightarrow 0)$ . Тогда уравнение (4.10) примет вид

$$x_A^{\text{м.ф.}} (x_{BX}^{\text{с.ф.}} \cdot \gamma_{BX}^{\text{с.ф.}} / x_{AX}^{\text{с.ф.}} \cdot \gamma_{AX}^{\text{с.ф.}}) = K_a / \left( \gamma_A^\infty \right)^{\text{м.ф.}}.$$

Уравнение аналогичного вида можно записать и для случая, когда  $z_A \neq z_B$ .

Другая часть рассматриваемой кривой (рис. 4.6) относится к равновесию между металлической фазой и разбавленным раствором  $BX$  в  $AX$  (солевой фазе). В этом случае  $x_{AX}^{\text{с.ф.}} \approx 1$ ,  $\gamma_{AX}^{\text{с.ф.}} \approx 1$ ,  $x_{BX}^{\text{с.ф.}} \ll 1$ ,  $\gamma_{BX}^{\text{с.ф.}} = \gamma_{BX}^\infty$ .

Если сдвиг равновесия в ту или иную сторону незначителен, характер отклонений от идеального поведения сосуществующих фаз может сильно влиять на форму изотерм равновесия.

**Металлическая фаза идеальна, солевая фаза – регулярный раствор.** Для компонентов реакции (4.6) можно записать:

$$\mu_A^{\text{м.ф.}} = \mu_A^\circ + RT \ln x_A^{\text{м.ф.}};$$

$$\mu_B^{\text{м.ф.}} = \mu_B^\circ + RT \ln x_B^{\text{м.ф.}};$$

$$\mu_{AX}^{\text{с.ф.}} = \mu_{AX}^\circ + \Delta H_{AX}^{\text{с.ф.}} + RT \ln x_{AX}^{\text{с.ф.}};$$

$$\mu_{BX}^{\text{с.ф.}} = \mu_{BX}^\circ + \Delta H_{BX}^{\text{с.ф.}} + RT \ln x_{BX}^{\text{с.ф.}}.$$



Тогда

$$\Delta G = (\mu_{BX}^{\circ} + \mu_A^{\circ} - \mu_{AX}^{\circ} - \mu_B^{\circ}) + (\Delta H_{BX}^{\text{с.ф.}} - \Delta H_{AX}^{\text{с.ф.}}) + RT \ln K_x = 0$$

или

$$\Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} + (\Delta H_{BX}^{\text{с.ф.}} - \Delta H_{AX}^{\text{с.ф.}}) = -RT \ln K_x. \quad (4.13)$$

Таким образом, уравнение (4.13) описывает изотерму равновесия реакции, если металлическая фаза идеальна, солевая фаза подчиняется закономерностям регулярных растворов, и взаимной растворимостью фаз можно пренебречь. Исследуем возможность в этом случае пересечения изотермой диагонали квадрата. В точке пересечения  $x_{AX}^{\text{с.ф.}} = x_A^{\text{м.ф.}}$  и

$$RT \ln \left[ (1 - x_{AX}^{\text{с.ф.}}) x_A^{\text{м.ф.}} / (1 - x_A^{\text{м.ф.}}) x_{AX}^{\text{с.ф.}} \right] = 0.$$

Таким образом, условием появления точки пересечения в соответствии с уравнением (4.12) будет

$$\Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} = -(\Delta H_{BX}^{\text{с.ф.}} - \Delta H_{AX}^{\text{с.ф.}}). \quad (4.14)$$

Это может наблюдаться даже при относительно небольших отклонениях солевой фазы от идеального поведения, так как разность в левой части уравнения (4.14) должна быть невелика. Если бы эта разность была значительной, то равновесие обменной реакции было бы резко сдвинуто в ту или иную сторону.

Парциальные энтальпии смешения компонентов солевой фазы в случае регулярного раствора могут быть выражены через параметр  $\Omega$ . Тогда уравнение (4.14) примет вид

$$\Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} - \Omega [x_{AX}^2 - (1 - 2x_{AX} + x_{AX}^2)] = -RT \ln K_x$$

или

$$\Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} - \Omega (2x_{AX} - 1) = -RT \ln K_x.$$

При такой записи условием появления точки пересечения будет

$$\Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} = \Omega (2x_{AX} - 1),$$

откуда

$$x_{AX}^{c.ф.} = x_A^{м.ф.} = (\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ) / 2\Omega + 1/2. \quad (4.15)$$

Из выражения (4.15) видно, что при  $T = \text{const}$  для каждой изотермы равновесия возможна только одна точка пересечения с диагональю квадрата.

**В металлической фазе наблюдается область несмешиваемости.** Типичный пример такой системы – равновесие в расплавленном состоянии:  $\frac{1}{2} \text{Ca} + \text{NaCl} = \frac{1}{2} \text{CaCl}_2 + \text{Na}$ .

Натрий с кальцием образуют широкую область расслоения, изотермы  $\Delta\mu_{\text{Na}}$  и  $\Delta\mu_{\text{Ca}}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>) приведены на рис. 4.7. В системе  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  наблюдаются умеренные отрицательные отклонения от закона Рауля.

Для реакции (4.5) при равновесии можно записать

$$\Delta G_T = \left( \frac{1}{z_A} \mu_A^{м.ф.} - \frac{1}{z_B} \mu_B^{м.ф.} \right) - \left( \frac{1}{z_A} \mu_{AX}^{c.ф.} - \frac{1}{z_B} \mu_{BX}^{c.ф.} \right) = 0. \quad (4.16)$$

Соответствующее выражение для  $\Delta G_T^\circ$  имеет вид

$$\Delta G_T^\circ = \left( \frac{1}{z_A} \mu_A^\circ - \frac{1}{z_B} \mu_B^\circ \right) - \left( \frac{1}{z_A} \mu_{AX}^\circ - \frac{1}{z_B} \mu_{BX}^\circ \right). \quad (4.17)$$

Примем

$$\begin{aligned} \Phi(x_A^{м.ф.}) &= \frac{1}{z_A} (\mu_A^{м.ф.} - \mu_A^\circ) - \frac{1}{z_B} (\mu_B^{м.ф.} - \mu_B^\circ) = \\ &= \frac{1}{z_A} \Delta\mu_A^{м.ф.} - \frac{1}{z_B} \Delta\mu_B^{м.ф.} = RT \ln(a_A)^{1/z_A} / (a_B)^{1/z_B}; \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\Phi(x_{AX}^{c.ф.}) = RT \ln(a_{AX})^{1/z_A} / (a_{BX})^{1/z_B}. \quad (4.19)$$

Из уравнений (4.16)–(4.19) следует, что при равновесии

$$\Delta G_T^\circ + \Phi(x_A^{м.ф.}) - \Phi(x_{AX}^{c.ф.}) = 0. \quad (4.20)$$

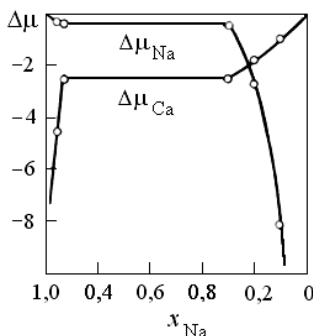


Рис. 4.7. Зависимость относительных химических потенциалов натрия и кальция от состава в системе Na–Ca при 1123 К

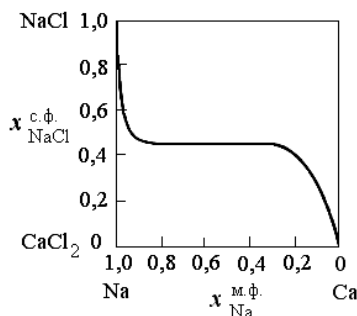


Рис. 4.8. Изотерма равновесия системы Na–Ca–NaCl–CaCl<sub>2</sub> при 1123 К

С помощью величины  $\Delta G_T^\circ$ , рассчитываемой по уравнению (4.12.), и функций  $\Phi(x_A^{\text{м.ф.}})$  и  $\Phi(x_{AX}^{\text{с.ф.}})$  легко определить составы равновесных фаз. После вычисления  $\Delta G_T^\circ$  для интересующего нас состава металлической фазы определяют величину  $\Phi(x_A^{\text{м.ф.}})$ , с помощью уравнения (4.20) рассчитывают величину  $\Phi(x_{AX}^{\text{с.ф.}})$  и уже отсюда определяют состав солевой фазы, находящейся в равновесии с металлической фазой заданного состава. Как видно из рис. 4.8, в системах рассматриваемого типа при определенном составе солевой фазы наблюдается скачкообразное изменение состава металлической фазы, связанное с расслаиванием. Это явление имеет место, в частности, при получении натрия электролизом расплавов NaCl–CaCl<sub>2</sub>.

В заключение рассмотрим важный в практическом отношении случай, когда металлическая фаза разбавлена третьим компонентом, не участвующим в обменном процессе. Типичным примером может служить уже упоминавшееся равновесие с участием натрия, калия и их хлоридов при разбавлении металлической фазы свинцом.

Разбавление металлической фазы каким-либо третьим металлом, не участвующим в обменном процессе и не переходящим в солевую фазу, может существенно влиять на равновесные состояния. Взаимная растворимость металлической и солевой фаз резко уменьшается. Поскольку разбавляющий металл не участвует в обмене, форма записи обменной реакции остается прежней. Для реакции (4.5) можно записать

$$K_x = \frac{(x_{BX}^{c.ф.})^{1/z_B} \cdot (x_A^{м.ф.})^{1/z_A}}{(x_{AX}^{c.ф.})^{1/z_A} \cdot (x_B^{м.ф.})^{1/z_B}} = K_a \frac{(\gamma_{AX}^{c.ф.})^{1/z_A} \cdot (\gamma_B^{м.ф.})^{1/z_B}}{(\gamma_{BX}^{c.ф.})^{1/z_B} \cdot (\gamma_A^{м.ф.})^{1/z_A}}. \quad (4.21)$$

Так как добавляемый в металлическую фазу компонент может различно влиять на величины  $\gamma_B^{м.ф.}$  и  $\gamma_A^{м.ф.}$ , возможна сложная зависимость  $K_x$  от степени разбавления металлической фазы. При термодинамическом анализе равновесия удобно пользоваться уравнением (4.20).

Если добавляемый третий компонент в металлической фазе содержится в большом избытке, можно принять, что коэффициенты активности компонентов  $A$  и  $B$  сохраняют постоянное значение, равное соответственно  $\gamma_A^\infty$  и  $\gamma_B^\infty$ . В этом случае, как видно из уравнения (4.21), отклонения  $K_x$  от постоянного значения будут связаны только с концентрационными зависимостями коэффициентов активности в солевом расплаве.

#### **4.4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОЛЕВОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ НА РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

Известно незначительное количество экспериментальных данных, которые позволили бы судить о влиянии состава металлической фазы на равновесную концентрацию металла, растворенного в солевой фазе. Однако все же можно сделать вывод о

решающем влиянии на процесс растворения активности металла в сплаве и природы образующихся интерметаллических соединений.

Наиболее очевидны следующие схемы растворения натрия в расплавленных солях:



Константы равновесия этих процессов можно записать так:

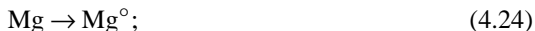
$$K = a_{\text{Na}^{\circ}}^{\text{с.ф.}} / a_{\text{Na}}^{\text{м.ф.}} = x_{\text{Na}^{\circ}}^{\text{с.ф.}} \gamma_{\text{Na}^{\circ}}^{\text{с.ф.}} / a_{\text{Na}}^{\text{м.ф.}}$$

и

$$K = x_{\text{Na}_2^{+}}^{\text{с.ф.}} \gamma_{\text{Na}_2^{+}}^{\text{с.ф.}} / a_{\text{Na}}^{\text{м.ф.}} a_{\text{Na}^{+}}^{\text{с.ф.}}.$$

Ввиду относительно малой растворимости натрия в солевой фазе величины  $\gamma_{\text{Na}^{\circ}}^{\text{с.ф.}}$  и  $\gamma_{\text{Na}_2^{+}}^{\text{с.ф.}}$  можно принять постоянными, не зависящими от состава. При рассмотрении процесса растворения в индивидуальной соли (в NaBr или NaCl) величина  $a_{\text{Na}^{+}}^{\text{с.ф.}}$  также остается постоянной. Таким образом, независимо от того, протекает растворение по схеме (4.22) или по схеме (4.23), величина растворимости (в общем случае  $x_{\text{Na}}^{\text{с.ф.}}$ ) линейно зависит от активности натрия в металлической фазе, находящейся в равновесии с расплавленной солью. Именно такая зависимость наблюдается, например, в системе (Na–Pb)–NaBr (рис. 4.9).

Взаимодействие в системе Mg–MgCl<sub>2</sub> может быть описано следующими схемами:



Учитывая малую растворимость магния в его хлориде, можно считать, что активность образующегося субиона магния

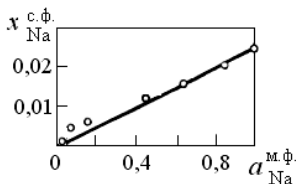


Рис. 4.9. Зависимость растворимости натрия от его активности в металлической фазе системы (Na–Pb)–NaBr при 1053 К

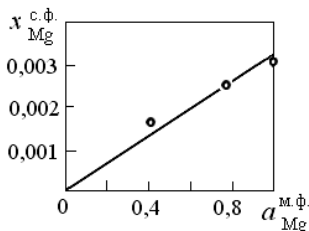


Рис. 4.10. Зависимость растворимости магния от его активности в металлической фазе системы (Mg–Al)–MgCl<sub>2</sub> при 1073 К

пропорциональна его концентрации, т. е. коэффициент активности сохраняет постоянное значение. Тогда из уравнений для константы равновесия вытекает, что в случае реакции (4.25) растворимость будет пропорциональна  $\sqrt{a_{Mg}^{м.ф.}}$ . В случае же реакций (4.24) и (4.26) растворимость будет пропорциональна  $a_{Mg}^{м.ф.}$ . Как видно из рис. 4.10, для системы (Mg–Al)–MgCl<sub>2</sub> наблюдается линейная зависимость растворимости от активности магния в сплаве. Аналогичный характер зависимости наблюдался у систем (Mg–Pb)–MgCl<sub>2</sub>, (Mg–Cu)–MgCl<sub>2</sub>. Во всех случаях второй компонент жидкого сплава (Al, Pb, Cu) не переходил в солевую фазу и практически не взаимодействовал с расплавленной солью.

Добавление к MgCl<sub>2</sub> хлоридов щелочных (LiCl, NaCl, KCl) и щелочноземельных (CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>) металлов уменьшает растворимость магния в солевой фазе. Из хлоридов щелочных металлов наиболее сильно в этом направлении влияет KCl, меньше NaCl и LiCl. Как известно, в таком же порядке влияют хлориды щелочных металлов и на активность MgCl<sub>2</sub> в солевой фазе. Таким образом, большинство исследователей приходят к выводу об образовании иона при взаимодействии магния с его расплавленной солью. Это заключение нельзя, однако, механически переносить на

щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba). На основании данных о равновесии (Ca–Cu)–CaCl<sub>2</sub> можно прийти к выводу об образовании мономера субхлорида CaCl.

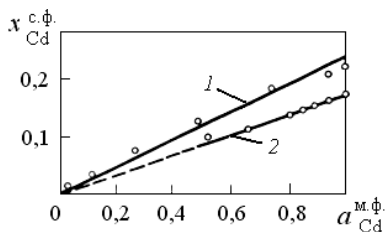


Рис. 4.11. Зависимость растворимости кадмия от его активности в металлических фазах систем: 1 – (Cd–Au)–CdCl<sub>2</sub> (973 K), 2 – (Cd–Cu)–CdCl<sub>2</sub> (865 K)

В системах (Cd–Cu)–CdCl<sub>2</sub> и (Cd–Au)–CdCl<sub>2</sub> наблюдается близкая к линейной зависимость между растворимостью кадмия в солевой фазе и его активностью в металлической фазе (рис. 4.11), что можно рассматривать как подтверждение образования Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Растворимость кадмия также зависит от состава солевой фазы. Особенно сильно сказывается добавление KCl или CsCl.

Они образуют с CdCl<sub>2</sub> конгруэнтно-плавящиеся соединения, что ведет к значительному снижению активности CdCl<sub>2</sub> в солевой фазе и уменьшению равновесного содержания растворенного кадмия.

Исследование зависимости  $x_{Zn}^{c.ф.}$  от активности цинка в жидких сплавах Zn–Au показало, что процесс растворения в расплавленном ZnCl<sub>2</sub> может быть описан с помощью двух параллельно протекающих реакций:



Преимущественно протекает реакция (4.28), константа равновесия которой при 1050 K равна  $2 \cdot 10^{-2}$ ; для реакции (4.27) константа равновесия равна  $7 \cdot 10^{-5}$ .

Простая форма зависимости между активностью растворяющегося компонента в металлической фазе и его равновесным содержанием в солевой фазе наблюдается только в тех случаях, когда не образуется интерметаллических соединений,

способных растворяться в расплавленных солях. Довольно часто, однако, наблюдается переход в солевую фазу обоих компонентов сплава. Это явление, в частности, характерно для систем (Na–Sn)–NaBr, (Na–Bi)–NaBr, (Na–Sb)–NaBr, (Cd–Sb)–CdCl<sub>2</sub>. Для металлических фаз всех этих систем свойственно образование прочных интерметаллических соединений с частично ионным характером связи.

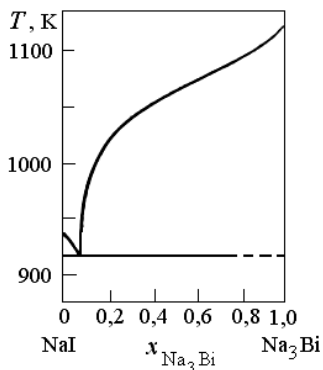


Рис. 4.12. Диаграмма состояния системы NaI–Na<sub>3</sub>Bi

В системе (Na–Bi)–NaBr соотношение растворенных в солевой фазе натрия и висмута соответствует составу соединения Na<sub>3</sub>Bi ( $x_{\text{Na}}^{\text{с.ф.}} : x_{\text{Bi}}^{\text{с.ф.}} \approx 3$ ).

Аналогичное явление наблюдается при растворении сплавов системы Na–Sb. Соединение Na<sub>3</sub>Bi смешивается в расплавленном состоянии с NaI во всех отношениях, фазовая диаграмма системы NaI–Na<sub>3</sub>Bi относится к числу простых эвтектических (рис. 4.12).

В системе NaI–Na<sub>3</sub>Sb наблюдается образование инконгруэнтно-плавящегося соединения NaI·5Na<sub>3</sub>Sb и эвтектики. Обе диаграммы свидетельствуют о близости свойств интерметаллических соединений и галогенидов натрия и о далеко идущем процессе взаимодействия между ними.

Растворение интерметаллических соединений в расплавленной солевой фазе исследовали также оптическими методами. Спектрофотометрическим методом установлено наличие характерной полосы поглощения Li<sub>3</sub>Bi в расплавленной эвтектической смеси LiCl–LiF. Растворимость Li<sub>3</sub>Bi в расплаве LiCl–LiF составляет при 873 К 0,05% (мол.) и при 1273 К 2,0% (мол.). Следует, однако, отметить, что растворимость интерметаллических соединений лития в расплавах значительно меньше, чем соединений натрия. Это



позволяет исследовать термодинамические свойства жидких сплавов лития методом ЭДС с применением расплавленных электролитов.

#### 4.5. МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

К настоящему времени не существует какой-либо единой точки зрения на природу растворов металлов в их расплавленных солях. Есть все основания считать, что универсального подхода и не может быть из-за больших различий в характере систем, образуемых расплавленными солями и металлами. Наиболее общим представляется подход к растворам металлов в расплавленных солях как к ионно-электронным жидкостям. Однако в ряде случаев нет сомнения, что взаимодействие металла с солью, имеющей одноименный катион с этим металлом, сопровождается образованием соединений низшей валентности.

Ряд исследователей выделяют следующие основные типы взаимодействия между компонентами в системах «металл–соль»:

а) растворение металлов с последующей их ионизацией. Ионизация может иметь различную степень, электроны переходят в квазирешетку ионного расплава:  $Me \rightarrow Me^{\circ} \rightleftharpoons Me^{z+} + ze$ ;

б) растворение металлов с образованием димерных или более сложных ионов:  $nMe + Me^{z+} \rightarrow Me_{n+1}^{z+}$ ;

в) растворение металлов с образованием ионов низшей валентности:  $nMe + Me^{z+} \rightarrow (n+1)Me^{p+}$ , где  $p < z$ .

Образование ионно-электронных жидкостей по схеме «а» связано с возникновением наряду с ионной электронной проводимости и, следовательно, общим ростом удельной электропроводимости по мере растворения металла в расплавленной соли. Такое явление наиболее характерно для растворов щелочных металлов (цезия, рубидия, калия, натрия) в их галогенидах. В системе К–KBr при температурах выше критической, когда металл и соль

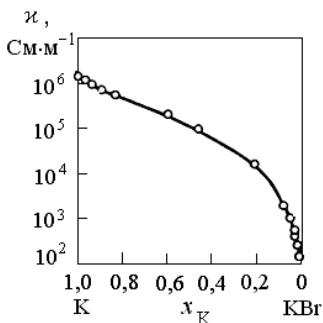


Рис. 4.13. Зависимость электропроводности расплавов системы К–КВг (1013 К) от содержания калия

смешиваются во всей области составов, электропроводность резко возрастает при добавлении калия к расплавленному бромиду калия (рис. 4.13). При переходе от расплавленной соли (ионная проводимость) к расплавленному металлу (электронная проводимость) величина удельной электропроводности меняется на четыре порядка. Аналогичный характер зависимости удельной электропроводности от состава наблюдается

и в растворах рубидия и цезия в их галогенидах. В меньшей степени это свойственно растворам натрия в их галогенидах, где относительно мала растворимость и высоки критические температуры смешения.

Зависимость электропроводности от состава системы К–КВг подобна аналогичной зависимости в системе Cs–CsAu. Образующееся в ней соединение CsAu (т. пл. 863 К) в расплавленном состоянии обладает практически чисто ионной проводимостью, перенос электричества осуществляется ионами  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Au}^+$ . Несомненна аналогия между растворами металлов в расплавленных солях и металлическими системами, в которых образуются интерметаллические соединения с преимущественно ионным характером связи.

Растворение кадмия, висмута, цинка в их расплавленных хлоридах при 920–1270 К не ведет к существенному изменению электропроводности и ее температурного коэффициента. Удельная электропроводность составляет  $100\text{--}300 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ , что характерно для ионных расплавов.

Цинк, кадмий и, вероятно, магний при взаимодействии с расплавленными солями образуют димерные ионы, т. е. растворение

протекает по схеме «б». Существование иона  $\text{Cd}_2^{2+}$  доказано с помощью различных методов, однако при затвердевании расплавов системы  $\text{Cd}-\text{CdCl}_2$  соединение  $\text{Cd}_2\text{Cl}_2$  выделить не удастся. Металлический кадмий выделяется из расплавов в коллоидном состоянии. Следует отметить, что при затвердевании растворов щелочных металлов в их расплавленных солях всегда образуются металл и совершенно чистая соль.

Промежуточное положение занимают растворы бария, стронция и кальция в их галогенидах. Электропроводимость растворов увеличивается с ростом содержания растворенного металла, но в меньшей степени, чем это наблюдается в системах с калием, рубидием или цезием. При этом от бария к стронцию и далее к кальцию происходит увеличение степени локализации электронов растворенного металла.

В системах группы «в» протекают химические реакции, связанные с переносом электрона от нейтрального атома к катиону соли. Это приводит к образованию катиона промежуточной валентности. Так, например, магнитные измерения показали, что в расплавах системы  $\text{Bi}-\text{BiI}_3$  в богатой солью области составов висмут находится только в состояниях  $\text{Bi}^+$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , а концентрация нейтральных атомов исчезающе мала. Иногда, например в системе  $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ , удастся выделить соединение с низшей валентностью металла в твердом состоянии.

Лишь некоторые системы можно отнести к тому или иному типу с достаточной определенностью. Остальные системы «металл–соль», о которых имеются сведения, занимают промежуточное положение.

По-видимому, различие между отдельными группами систем заключается в относительной глубине «ловушки» валентного электрона металлического компонента. У растворов, не обладающих электронной составляющей проводимости, «ловушка» явно глубже. Заряд в этом случае переносится полностью.

## **5. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ\***

### **5.1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

Анализ обширного экспериментального материала, относящегося к изучению кинетики электродных процессов в расплавленных солях, указывает на наличие ряда особенностей, свойственных ионным расплавам. К их числу относятся:

- высокая скорость всех стадий электродной реакции, связанная с тем, что процессы обычно протекают при температурах 500–1500 К;
- высокие значения тока обмена для реакций разряда – ионизации с участием ионов металла и в связи с этим очень малая величина активационной поляризации, особенно для процессов на жидких электродах;
- электродные реакции в ионных расплавах, как правило, сопровождающиеся различными процессами деполяризации;
- явление растворения металлов в солевой фазе или появление ионов с различными степенями окисления;
- электролиз ионных расплавов с выделением на аноде газообразных веществ, часто сопровождающийся специфическим явлением, называемым анодным эффектом;
- высокая химическая активность расплавленных солей, которая вызывает большие трудности в подборе конструктивных

---

\* Раздел написан при участии В. П. Юркинского.

материалов и может привести к протеканию побочных реакций, существенно влияющих на кинетику основного процесса.

Рассмотрим эти особенности более подробно. В настоящее время принято различать следующие виды электродной поляризации (перенапряжения): активационную поляризацию (перенапряжение перехода), связанную с затруднениями при переходе носителя заряда через двойной слой из одной фазы в другую; концентрационную поляризацию (диффузионное перенапряжение), вызванную затруднениями в доставке вещества к поверхности электрода или отводе продуктов реакции; фазовую поляризацию (перенапряжение кристаллизации), связанную с затруднениями при электрокристаллизации металлов; омическую поляризацию (омическое перенапряжение), обусловленную сопротивлением электролита и образованием на электродах плохо проводящих оксидных и других пленок. Иногда выделяют еще поляризацию, обусловленную протеканием каких-либо химических реакций, константы скоростей которых не зависят от электродного потенциала (перенапряжение реакции). Наблюдаемая экспериментально суммарная поляризация складывается из отдельных составляющих, каждая из которых может иметь большее или меньшее значение.

**Активационная поляризация.** Этот вид поляризации в ионных расплавах наблюдается преимущественно тогда, когда процесс электролиза сопровождается образованием газообразных продуктов. Во всех остальных случаях активационная поляризация весьма мала, электроды ведут себя практически как обратимые системы, подчиняющиеся законам равновесной термодинамики. Такое протекание электродных процессов, как отмечено Горыдыским, не противоречит факту существования энергетического барьера на межфазовой границе «электрод–электролит». Все дело в количественных оценках. Системы с большим током обмена требуют меньшего перенапряжения (активационной поляризации), и их поведение близко к обратимому, системы с малым током обмена требуют большего перенапряжения. Высокие токи обмена в системах

с расплавленными солями ведут к очень малым значениям активационной поляризации. Например, при выделении висмута на одноименном жидком катоде из расплава  $\text{BiCl}_3\text{--LiCl--KCl}$  катодное перенапряжение не превышает 3 мВ. В то же время результаты исследования анодного выделения галогенов (хлора, брома, йода) из галогенидных расплавов показывают, что этот процесс происходит с заметной поляризацией, зависящей от плотности тока и достигающей при токах порядка  $1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$  200–400 мВ. Однако и в этом случае плотности тока обмена самой реакции переноса заряда достаточно высоки ( $1\text{--}5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ , 800–1000 К). Большие значения перенапряжения нельзя связывать только с самим электрохимическим актом. По-видимому, существенную роль играет гетерогенная химическая реакция, связанная с адсорбционно-десорбционными явлениями.

**Концентрационная поляризация.** Для процессов осаждения металлов на катодах весьма характерна концентрационная поляризация, вызываемая ограниченной скоростью доставки реагирующего вещества к поверхности электрода. В основе математического описания этого вида перенапряжения лежит представление о наличии диффузионного слоя у поверхности электрода. Перенос вещества в пределах этого неподвижного слоя может осуществляться только путем диффузии. Выражение для плотности диффузионного потока реагирующего вещества у поверхности электрода  $j$  можно записать следующим образом:

$$j = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = D \frac{c_0 - c_s}{\delta}, \quad (5.1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии реагирующих частиц;  $c_0$  и  $c_s$  – концентрации реагирующих частиц в объеме и у поверхности электрода;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя.

Из выражения (5.1) для плотности тока получаем

$$i = zFj = zFD \left( \frac{c_0 - c_s}{\delta} \right).$$

При увеличении плотности тока величина  $c_s$  может стать равной нулю. В этом случае ток достигает предельного значения и называется предельным диффузионным током  $i_d$ :

$$i_d = zFD(c_0/\delta). \quad (5.2)$$

Сдвиг потенциала при изменении концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода, характеризующий величину концентрационной поляризации  $\Delta E_c$ , будет равен

$$E_1 - E_2 = \Delta E_c = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_s}{c_0}\right), \quad (5.3).$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – потенциалы электрода до и после прохождения тока.

Из уравнений (5.2) и (5.3) следует:

$$\Delta E_c = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right)$$

или

$$i = i_d \left[ 1 - \exp\left(-\frac{zF}{RT} \Delta E_c\right) \right].$$

Концентрационная поляризация наблюдается также при анодном растворении металлов. Содержание ионов растворяемого металла в диффузионном слое вблизи анода будет выше, чем в объеме электролита.

**Фазовая поляризация.** Процесс образования сплошного слоя металла на чужеродной подложке при электролизе включает стадии возникновения зародышей кристаллов, роста до слияния в сплошной слой и, наконец, роста коллектива кристаллов в сплошном слое. При высоких температурах выделение металла на чужеродной подложке обычно осложняется сплавообразованием. Чтобы подложка была действительно индифферентной, она должна быть покрыта оксидной пленкой или изготовлена из металла, коэффициент диффузии осаждаемого металла в котором очень мал. В этом случае можно экспериментально наблюдать величину фазовой поляризации,

которую следует определить как поляризацию (перенапряжение), необходимую для образования на чужеродном катоде новой фазы. Численно величина  $\Delta E_{\text{ф}}$  равна разности равновесных потенциалов макрокристаллов и критического зародыша кристалла.

**Деполяризация при сплавообразовании.** Явление деполяризации сопровождает процессы сплавообразования на жидких и твердых электродах. Если выделяющийся металл образует сплав с металлом катода, наблюдается сдвиг потенциала выделения в сторону более положительных значений.

Процессы сплавообразования на жидких и твердых катодах будут подробно рассмотрены в разделе «Электролиз и электродные процессы в расплавленных солях».

## 5.2. ДВОЙНОЙ СЛОЙ И ЕГО СТРОЕНИЕ

Электрохимическая реакция протекает на границе раздела фаз «электрод–электролит», и скорость ее существенно зависит от строения этой границы. Как и в водных растворах, в ионных расплавах кинетика электродных процессов тесно связана со структурой двойного электрического слоя на границе «металл–расплав»\*.

Ранее уже отмечалось, что характерными особенностями расплавленных солей и их смесей являются отсутствие диэлектрического растворителя и высокая концентрация заряженных частиц в единице объема. Можно было бы ожидать, что определяемые экспериментально основные характеристики двойного электрического слоя для водных растворов и расплавленных солей будут резко различаться. На самом деле для обоих классов систем кривые зависимости емкости от потенциала в целом имеют сходную, близкую к параболической форму с минимумом при потенциале точки нулевого заряда, однако в ионных расплавах возникает ряд

---

\* Современные представления о строении двойного электрического слоя в расплавленных солях рассмотрены в монографии: Степанов В. П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей. — Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. — 292 с.



специфических особенностей, связанных с влиянием на величину емкости катионного и анионного состава расплава, температуры.

Основные сведения о свойствах двойного слоя в расплавленных солях могут быть получены из изучения электрокапиллярных явлений и непосредственного измерения емкости.

**Электрокапиллярный эффект в расплавленных солях.** Под ним понимается зависимость межфазного натяжения «металл–расплавленный электролит»  $\sigma$  от электродного потенциала  $E$ , обусловленная наличием по обе стороны границы раздела фаз электрических зарядов. Наиболее проста эта зависимость для идеально поляризуемого электрода, характерная особенность которого заключается в невозможности переноса электрических зарядов через границу между металлической и ионной фазами. В этом случае граница «электрод–электролит» обладает свойствами совершенного конденсатора. Одна из обкладок такого конденсатора расположена в металле, и заряд ее составляется за счет притока или удаления электронов. Другая обкладка находится в электролите, заряд ее связан с ионами.

Межфазное натяжение идеально поляризуемого электрода является непрерывной и однозначной функцией потенциала, которая имеет максимум при электронном заряде металла, равном нулю, и описывается дифференциальным уравнением Липпмана:

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\mu, p, T} = -q. \quad (5.4)$$

Частная производная берется при постоянных давлении, температуре и химических потенциалах всех компонентов системы.

Практически как в водных растворах, так и в расплавах редко встречаются электроды, которые можно рассматривать как идеально поляризуемые. Часто приходится считаться с возможностью протекания на границе «электрод–электролит» электрохимических реакций, сопровождаемых переносом заряда:



В этом случае проходящий через электрод ток лишь частично тратится на зарядку конденсатора, другая часть тока расходуется на фарадеевский процесс (5.5). Моделью такого электрода является уже не совершенный конденсатор, а конденсатор с утечкой. Особенно существенны такие токи в ионных расплавах. Ток поляризации ртутного электрода в водных растворах при снятии электрокапиллярных кривых имеет порядок  $10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . В расплавленных хлоридах при самой тщательной очистке солей величина тока достигает  $10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . Это, вероятно, связано с возможностью участия ионов щелочных металлов в окислительно-восстановительных реакциях, сопровождающихся сплавом-образованием, например



В приэлектродном слое накапливаются ионы  $\text{Pb}^{2+}$ , которые могут разряжаться при катодной поляризации. Возможен также непосредственный разряд ионов щелочного металла при снятии катодной ветви поляризационной кривой.

Основная масса электрокапиллярных кривых в расплавах снята с помощью капиллярного электрометра. Одна из применяемых конструкций приведена на рис. 5.1. Исследуемым электродом является металл, находящийся в капилляре. Вспомогательным электродом при поляризации служит графитовый стержень, потенциал электрода измеряется с помощью электрода сравнения. Применение капиллярных электрометров основано на зависимости между поверхностным натяжением и поднятием столба жидкости в узком капилляре:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\Theta}{(\rho_1 - \rho_2)gr},$$

где  $r$  – радиус кривизны мениска, практически равный радиусу капилляра;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности металла и электролита;  $g$  – ускорение силы тяжести;  $\Theta$  – краевой угол смачивания.

С помощью капиллярного электрометра можно получить правильные результаты лишь при условии хорошего смачивания электролитом металла и стенок капилляра. По мнению Укше и Букун,

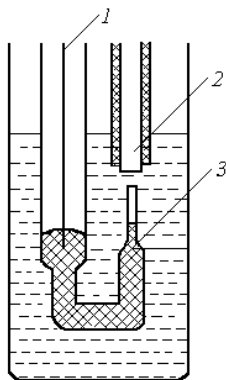


Рис. 5.1. Капиллярный электрометр: 1 – токоподвод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – капилляр с исследуемым жидкометаллическим электродом.

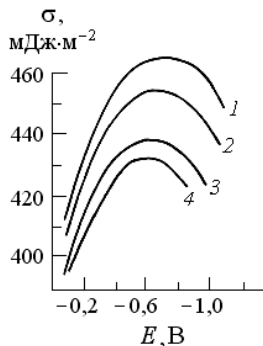


Рис. 5.2. Электрокапиллярные кривые свинца в расплаве LiCl–KCl при температурах (К): 1 – 673, 2 – 773, 3 – 873, 4 – 973. Электрод сравнения: Pb | 2,5 мол.% PbCl<sub>2</sub>.

вопрос о погрешности измерений, связанных с величиной краевого угла смачивания, в достаточной мере неясен.

Для измерения межфазного натяжения и снятия электрокапиллярных кривых может быть применен метод максимального давления с обращенным капилляром.

Весьма подробно изучены электрокапиллярные кривые в расплаве LiCl–KCl эвтектического состава. Как и в случае водных растворов, эти кривые имеют форму, близкую к параболической (рис. 5.2). Величина межфазного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой, как правило, несколько ниже поверхностного натяжения того же металла в вакууме. Потенциалы

максимума  $E_{\max}$  электрокапиллярных кривых могут быть отождествлены с потенциалами точки нулевого заряда  $E_{q=0}$ .

В работах Кузнецова показано, что температурный коэффициент  $dE_{\max}/dT$  практически не зависит от природы металла. Увеличение температуры ведет к снижению межфазного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой.

Согласно Фрумкину, разность потенциалов нулевого заряда двух металлов приближенно равна контактной разности потенциалов между ними. Для систем, образованных расплавленными металлами и солями, в большинстве случаев это соотношение выполняется с достаточной точностью.

**Емкость двойного слоя в расплавленных солях.** Из уравнения (5.4) следует

$$(\partial q / \partial E)_{\mu, p, T} = -(\partial^2 \sigma / \partial E^2)_{\mu, p, T} = C_d. \quad (5.6)$$

Производная заряда по потенциалу представляет собой емкость, и поэтому величина  $C_d$  носит название емкости двойного слоя. Поскольку  $C_d$  может зависеть от заряда потенциала, отличаясь тем самым от емкости обычного конденсатора, ее называют дифференциальной емкостью.

В основе метода определения емкости двойного электрического слоя лежит определение импеданса электрохимической ячейки, который представляется как последовательное соединение емкости  $C_s$  и активного сопротивления  $R_s$ . Если исследуемый электрод является идеально-поляризуемым, а поверхность вспомогательного электрода намного превышает поверхность исследуемого, емкость  $C_s$  не зависит от частоты переменного тока и тождественна емкости двойного электрического слоя  $C_d$ . Сопротивление  $R_s$  при этом также не должно зависеть от частоты и определяется как сумма сопротивления электролита и активного сопротивления проводов и токоподводов, соединяющих ячейку с измерительным устройством.

Для измерения емкости жидких электродов в расплавленных солях применялись в основном менисковые конструкции. Рабочей поверхностью такого электрода служит мениск жидкого металла в кварцевом или стеклянном капилляре с радиусом, превышающим 2,5 мм, чтобы пренебречь экранирующим действием стенок стеклянной трубки.

При измерениях емкости твердых электродов большое внимание должно уделяться полировке поверхности электрода.

В тех случаях, когда электрод не является идеально поляризуемым, точное определение емкости при различных значениях потенциала основывается на эмпирическом подборе эквивалентной электрической схемы путем исследования частотной зависимости импеданса.

Для металлов и сплавов в жидком состоянии, кроме непосредственного измерения, величина дифференциальной емкости может быть определена из электрокапиллярных кривых путем двойного дифференцирования в соответствии с уравнением (5.4). Однако в этом случае получаются значительно менее надежные результаты.

Большая часть кривых  $C_d = f(E)$ , полученных для твердых и жидких электродов в расплавах LiCl–KCl и NaCl–KCl, имеет форму, близкую к параболической, с четким минимумом (рис. 5.3). Потенциал минимальной емкости  $E_{\min}$  зависит от природы металла. Величина  $C_d$  в минимуме для галогенидов щелочных металлов лежит в пределах от 20 до 70 мкФ·см<sup>-2</sup> в зависимости от температуры и состава солевой фазы. Величины  $C_{\min}$  для различных металлов при прочих равных условиях близки между собой, с ростом температуры  $E_{\min}$  увеличивается. Максимумы электрокапиллярных кривых приблизительно соответствуют минимумам на кривых дифференциальной емкости.

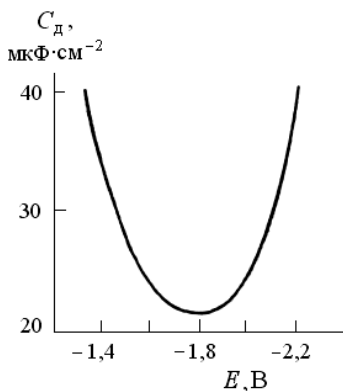


Рис. 5.3. Зависимость емкости двойного электрического слоя электрода Pb / LiCl–KCl при 723 К от потенциала. Электрод сравнения Pt | 1 М PtCl<sub>2</sub>

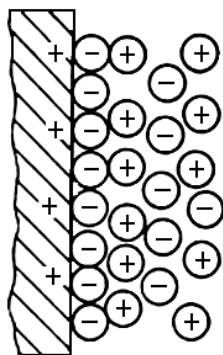


Рис. 5.4. Схематическое изображение жидкостной обкладки двойного электрического слоя в расплавленных солях

Анализ экспериментальных данных позволил установить следующее:

- емкость двойного электрического слоя в расплавленных солях выше, чем в водных растворах;
- емкость двойного электрического слоя увеличивается с ростом температуры, причем для солей лития и натрия температурный коэффициент  $dC/dT$  выше, чем для солей калия, рубидия и цезия. Форма кривых емкости различается при более низких (~673 К) и более высоких (~1073 К) температурах;
- потенциал точки нулевого заряда в общем не зависит от анионного состава раствора за исключением фторидов, но величина  $C_{\min}$  возрастает с увеличением радиуса аниона в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ;
- потенциал точки нулевого заряда и величина емкости при этом потенциале зависят от катионного состава солевой фазы. Емкость двойного слоя падает с увеличением радиуса катиона в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ .

Наблюдаемые результаты не могут быть объяснены с помощью классических представлений о строении двойного слоя, развитых Гельмгольцем и другими применительно к водным растворам.

В 1956 г. Есин предположил, что двойной электрический слой на границе «металл–ионный расплав» имеет знакопеременную структуру и состоит из нескольких слоев разноименных ионов. Схематически это представлено на рис. 5.4. Первый слой у поверхности электрода состоит из ионов противоположного знака по отношению к заряду поверхности, следующий слой преимущественно включает ионы, знак заряда которых совпадает с зарядом поверхности и т. д.

В соответствии с такой моделью распределение потенциала  $\psi$  в пределах рассматриваемого «мультислоя» в зависимости от расстояния от поверхности электрода описывается знакопеременной затухающей функцией, вид которой представлен на рис. 5.5. Укше и

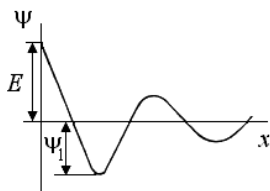


Рис. 5.5. Распределение потенциала в зависимости от расстояния от поверхности электрода

Букун вычислили интегральную емкость, трактуя заряженные слои как пластины многослойного конденсатора. При ряде допущений наблюдается удовлетворительное соответствие между вычисленными и измеренными значениями емкости.

Из рассмотренной модели вытекает, что более плотная упаковка ионов в расплавленных солях, содержащих катион малого размера, способствует образованию более плотного двойного слоя и объясняет увеличение емкости с уменьшением радиуса катиона. Кривые емкости для галогенидов калия и цезия характеризуются не только низкой емкостью в минимуме кривой, но и слабым изменением емкости при отклонении потенциала от точки нулевого заряда, очень слабой зависимостью величин минимальной емкости от природы аниона. С ростом радиуса

аниона облегчается проникновение катионов во внутреннюю часть двойного слоя, что ведет к увеличению емкости.

Температурная зависимость емкости может быть объяснена с учетом структурно-геометрической деформации приэлектродного слоя и поляризуемости ионов. Рост температуры ведет к увеличению количества и размеров внутренних полостей в расплавленных солях, что позволяет катионам проникнуть к поверхности металла, приводит к сжатию двойного электрического слоя и увеличению емкости. Это особенно характерно для электролитов, содержащих ионы малого радиуса ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Следует подчеркнуть, что вопрос о зависимости емкости от температуры весьма сложен и даваемое выше объяснение является одной из рабочих гипотез.

Большой интерес представляет изучение зависимости емкости двойного электрического слоя от состава солевой смеси. Существенное значение имеет взаимодействие между компонентами. Появление новых структурных образований, таких как комплексные ионы, отражается не только на объемных свойствах системы, но и влияет на свойства межфазной границы. Образование крупных комплексных частиц разрыхляет двойной электрический слой. При этом происходит изменение межионных расстояний, ослабляется катион-анионное взаимодействие между комплексными ионами и внешнесферными катионами. Все это ведет к снижению емкости двойного электрического слоя. Так, в расплаве  $\text{MgCl}_2\text{--KCl}$ , в котором наблюдается достаточно выраженное комплексообразование, емкость двойного слоя смешанного расплава меньше, чем емкость для чистых компонентов. В то же время для бинарного расплава  $\text{BaCl}_2\text{--NaCl}$ , системы эвтектического типа, емкость двойного электрического слоя аддитивно складывается из соответствующих величин для индивидуальных расплавленных солей.

Попытки использовать кривые «состав–емкость» в качестве одного из методов физико-химического анализа расплавленных солевых систем для оценки комплексообразования пока не привели к



достаточно надежным результатам. В этом направлении необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

### **5.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

При исследовании кинетических параметров электродных процессов в расплавленных солях, коэффициентов диффузии ионов, других важных характеристик солевой фазы наиболее широкое распространение получили различные варианты вольтамперометрии и хронопотенциометрия.

**Вольтамперометрия.** Под вольтамперометрией понимается большая группа методов, в которых контролируемый параметр – потенциал исследуемого или индикаторного электрода – меняется во времени определенным образом, а измеряемой величиной является ток, протекающий через этот электрод. Классическая вольтамперометрия объединяет вольтамперометрические методы, в которых потенциал изменяется во времени достаточно медленно и наблюдаемые явления могут быть количественно описаны на основании равновесных или квазиравновесных представлений. К числу вольтамперометрических методов относится и полярография. В полярографии в качестве индикаторного используется жидкий металлический электрод, поверхность которого непрерывно или периодически обновляется, так что длительного накопления продуктов электролиза на границе «электрод–раствор» не происходит. В полярографии водных растворов применяется ртутный капельный электрод. В электрохимии ионных расплавов с помощью такого электрода исследовался лишь весьма ограниченный круг легкоплавких нитратных, ацетатных или формиатных систем. Главное преимущество в использовании ртутного капельного электрода при изучении процессов в расплавленных средах заключается в том, что все закономерности и уравнения, выведенные для поведения этого электрода в водных растворах, полностью могут

быть использованы при замене водных растворов на ионные расплавы.

Однако максимальная температура, при которой еще возможно применение ртутного капельного электрода, не превышает 490 К. Попытки заменить ртуть другими жидкими металлами, обладающими значительно более высокими температурами кипения (висмут, олово, свинец), не привели к существенным положительным результатам. Широкое распространение получили вольтамперометрические измерения с твердыми электродами, которые в отечественной литературе не вполне точно называют полярографией на твердых электродах. При всей своей универсальности твердые электроды имеют ряд недостатков. Во-первых, у них не происходит постоянного обновления поверхности. Во-вторых, на их поверхности могут накапливаться продукты электродной реакции. В-третьих, может наблюдаться специфическое влияние материала электрода на протекающую электрохимическую реакцию. Для изготовления твердых электродов чаще всего применяют платину, золото, молибден, вольфрам, стеклоуглерод. Электрод обычно представляет собой полированный торец проволоки, впаянной в стекло.

При вольтамперометрических измерениях потенциал преимущественно изменяется следующим образом:  $E = E_{\tau=0} + \nu\tau$ , где  $E_{\tau=0}$  – начальный потенциал электрода,  $\nu$  – скорость поляризации, В·с<sup>-1</sup>;  $\tau$  – время с момента начала поляризации. Знаки «плюс» или «минус» соответствуют анодной или катодной поляризации электрода.

*Вольтамперометрия в стационарных условиях.* В случае классической вольтамперометрии используются низкие скорости поляризации (обычно 1–4 мВ·с<sup>-1</sup>). При таких скоростях за счет естественной конвекции достигается стационарное состояние диффузионного слоя. Общий вид вольтамперной кривой в этом случае (катодная поляризация) приведен на рис. 5.6, а. Высота волны, а следовательно, и предельный ток прежде всего определяются концентрацией вещества, участвующего в электродной реакции.

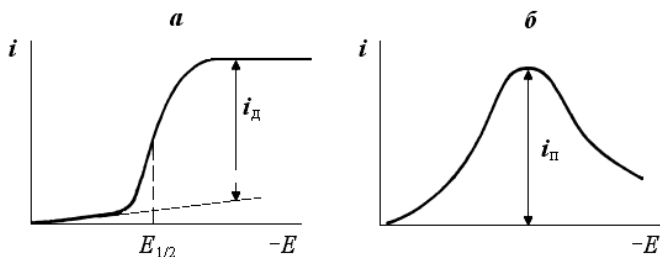


Рис. 5.6. Вольтамперные кривые при низких (а) и высоких (б) скоростях наложения потенциала

Если электродный процесс лимитируется скоростью диффузии разряжающихся ионов и выделяющийся при электролизе металл покрывает катод сплошным слоем в виде отдельной фазы, уравнение вольтамперной кривой имеет вид

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln(i_d - i). \quad (5.7)$$

Если процесс сопровождается деполяризацией за счет сплавообразования или растворением выделившегося металла в электролите, вольтамперная кривая описывается уравнением Гейровского – Ильковича:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i}. \quad (5.8)$$

Если протекание электродного процесса осложнено активационной поляризацией, то для описания вольтамперной кривой следует пользоваться уравнением Фрумкина – Багоцкого:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha zF} \ln \frac{i_d - i}{i}, \quad (5.9)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса.

Вопрос о применимости уравнений (5.7), (5.8) или (5.9) решается на основании экспериментальных данных путем графического построения соответствующих зависимостей и анализа угла наклона прямых.

Дополнительные сведения о природе электролита и характере протекающих процессов могут быть получены с применением вращающегося дискового электрода. При этом решается задача обновления приэлектродного слоя и создаются условия для стационарной диффузии в условиях конвекции. При ламинарном движении расплава выражение для плотности предельного тока имеет вид

$$i_d = 0,62zFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c, \quad (5.10)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии разряжающегося иона;  $\omega$  – угловая скорость вращения;  $\nu$  – кинематическая вязкость;  $c$  – концентрация.

Для того чтобы сохранялся ламинарный режим движения жидкости, число Рейнольдса не должно превышать  $10^3$ :  $Re = (\omega r^2/\nu) \leq 10^3$ , где  $r$  – радиус диска.

С помощью уравнения (5.10) может быть определен коэффициент диффузии ионов. Как правило, высота волны, полученной с помощью вращающегося дискового электрода, примерно в 10 раз превосходит таковую, полученную на неподвижном электроде.

*Вольтамперометрия с быстрой разверткой потенциала.* Если скорость изменения потенциала в вольтамперометрии становится выше нескольких милливольт в секунду, то из-за недостатка времени в приэлектродном пространстве не успевает устанавливаться устойчивое квазиравновесное распределение концентрации между электродом и объемом раствора.

Вольтамперометрию с быстрой разверткой потенциала в современной литературе также называют хроноамперометрией с линейной разверткой потенциала или осциллографической полярографией.

Типичная зависимость тока от потенциала представляет собой несимметричную кривую с максимумом (рис. 5.6, б). При начальном потенциале ток, проходящий через ячейку, равен нулю, и концентрация реагирующих частиц у поверхности электрода не

отличается от объемной. При сдвиге потенциала от начального значения нарастает ток, однако со временем этот рост замедляется из-за уменьшения скорости подачи электрохимически активного вещества к электроду вследствие расширения диффузионного слоя, затем начинается спад тока.

Для случая, когда электродный процесс лимитируется диффузией реагирующего вещества к электроду и его поверхность покрывается продуктами восстановления (окисления), для плотности тока в максимуме вольтамперной кривой (ток пика,  $i_{\text{п}}$ ,  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) может быть записано выражение

$$i_{\text{п}} = 0,611 \left( F^{3/2} / R^{1/2} T^{1/2} \right) z^{3/2} c D^{1/2} v^{1/2}, \quad (5.11)$$

где  $c$  – концентрация исследуемого компонента,  $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии иона,  $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $v$  – скорость изменения потенциала,  $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Если процесс сопровождается деполяризацией за счет сплавообразования или растворением выделившегося вещества в электролите, аналогичное уравнение имеет вид

$$i_{\text{п}} = 0,447 \left( F^{3/2} / R^{1/2} T^{1/2} \right) z^{3/2} c D^{1/2} v^{1/2}. \quad (5.12)$$

Если протекание электродного процесса осложнено активационной поляризацией,

$$i_{\text{п}} = 0,500 \left( F^{3/2} / R^{1/2} T^{1/2} \right) z^{3/2} \alpha c D^{1/2} v^{1/2}. \quad (5.13)$$

Наиболее часто используются уравнения (5.11) и (5.12), соответствующие электрохимическому поведению большинства металлов в галогенидных расплавах.

**Хронопотенциометрия.** Хронопотенциометрия относится к группе методов, в которых потенциал индикаторного электрода измеряется как функция времени, в то время как ток, протекающий через ячейку, либо поддерживается постоянным, либо изменяется по заданному закону. Уравнения, описывающие процессы, происходящие при хронопотенциометрических измерениях,

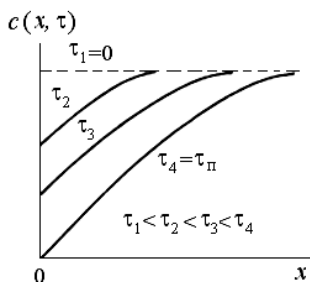


Рис. 5.7. Изменение концентрации разряжающихся ионов в зависимости от времени и расстояния от электрода ( $i = \text{const}$ )

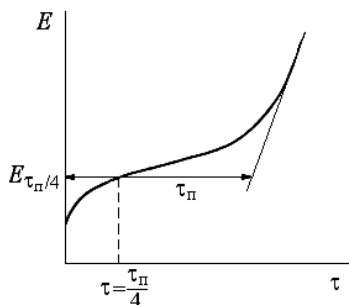


Рис. 5.8. Типичная хронопотенциограмма для разряда одного сорта ионов

выведены на основании предположения о постоянстве силы тока, протекающего через ячейку, и допущения, что массоперенос осуществляется только путем полубесконечной линейной диффузии к плоскому электроду с постоянной площадью поверхности. В этих условиях в результате диффузии у поверхности электрода возникает изменяющийся во времени градиент концентраций (рис. 5.7). То время, при котором концентрация разряжающихся ионов у поверхности электрода упадет до нуля, называется переходным временем. Связь переходного времени  $\tau_n$  с концентрацией вещества в объеме расплава и плотностью поляризующего тока определена Сэндом:

$$\tau_n = \pi z^2 F^2 D c^2 / 4 i^2. \quad (5.14)$$

Из уравнения (5.14) вытекает, что произведение  $i \tau_n^{1/2}$  не зависит от плотности поляризующего тока. Выполнение этого условия при проведении экспериментов является основанием для использования уравнения (5.14) при расчете величины коэффициента диффузии.

Потенциал электрода в рассматриваемом случае подчиняется уравнению Нернста и связан с переходным временем и временем с начала процесса  $\tau$  соотношением

$$E = E_{\tau_n/4} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\tau_n^{1/2} - \tau^{1/2}}{\tau^{1/2}}. \quad (5.15)$$

Величина  $E_{\tau_n/4}$  представляет собой потенциал, отвечающий четверти переходного времени. Он имеет примерно такой же смысл, как потенциал полуволны в стационарной вольтамперометрии и полярографии.

График  $E - \tau$  (в соответствии с уравнением (5.15)) имеет вид, представленный на рис. 5.8. Если в расплавленном электролите содержится несколько веществ, разряжающихся на электроде, то на кривой  $E - \tau$  обнаруживается несколько ступенек, каждая из которых соответствует определенному веществу. Такие кривые получили название «хронопотенциограмм». Регистрация кривых «потенциал – время» по технике аналогична записи вольтамперных кривых с быстрой разверткой потенциала.

Хронопотенциометрия – наиболее распространенный метод определения коэффициентов диффузии в расплавленных средах. Расчет ведется с помощью уравнения (5.14). Оптимальные концентрации исследуемого компонента составляют величины от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  моль·см<sup>-3</sup>. Для переходных времен в интервале 0,5–2 с им соответствуют плотности тока порядка 0,1–1,0 А·см<sup>-2</sup>.

При изучении взаимодействия металлов с расплавленными солями применяется метод анодной хронопотенциометрии: ионы низшей степени окисления, образующиеся при растворении металла, анодно окисляются, образуя ионы нормальной степени окисления. Согласно основному уравнению хронопотенциометрии (5.14), концентрация окисляющихся ионов  $c$  пропорциональна произведению  $i\tau_n^{1/2}$ . Это позволяет определить растворимость металла при заданной температуре: по достижении насыщения произведение  $i\tau_n^{1/2}$  становится постоянным. Можно также судить о механизме процесса, определяя число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

## 6. ЭЛЕКТРОЛИЗ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Прикладываемое к электрохимической системе напряжение  $U$  расходуется на преодоление сопротивления составляющих эту систему проводников  $\sum r_i$  и на сопротивление межфазовых границ  $\sum R_i$ :

$$i = U / (\sum r_i + \sum R_i).$$

Падение напряжения на межфазовых границах называется поляризацией:

$$\Pi = i \sum R_i.$$

Поляризация электрода (отклонение потенциала от равновесных значений) возникает только при прохождении тока. Экспериментально поляризация определяется как разность между потенциалом при прохождении тока и потенциалом без тока:

$$\Pi = E(i) - E(i=0). \quad (6.1)$$

Основной характеристикой процесса электролиза являются вольтамперные кривые, связывающие ток  $i$  или с поляризацией  $\Pi$ , или с напряжением  $U = \Pi + ir$  ( $r$  – сопротивление электролита).

Вольтамперные измерения осуществляют с помощью двух- и трехэлектродных ячеек. В первом случае на исследуемом электроде должна быть сосредоточена практически вся поляризация электрохимической системы, и именно к этому электроду относится снимаемая вольтамперная кривая. Для того чтобы поляризации подвергался именно исследуемый электрод, поверхность второго электрода должна быть на 2–3 порядка больше исследуемого. Тогда



плотность тока на последнем будет на столько же порядков выше и на этом электроде будет сосредоточена вся поляризация.

Трехэлектродная ячейка имеет дополнительно электрод сравнения, через который ток не пропускается, поэтому электрод сравнения поляризации не подвергается. Потенциал электрода сравнения, таким образом, сохраняется постоянным на протяжении съемки всей вольтамперной кривой. Поскольку потенциал исследуемого электрода измеряется относительно электрода сравнения, то поляризация и размеры вспомогательного, третьего, электрода роли не играют.

В соответствии с уравнением (6.1) можно считать, что вольтамперная кривая связывает значения тока  $i$  и потенциала  $E$  в стационарных условиях, если при измерениях удастся исключить падение напряжения в электролите.

При электролизе расплавленных солей, как правило, отсутствует заметная поляризация, связанная с актом разряда катионов, токи обмена высоки, благодаря чему между поверхностью электрода и прилегающим к нему электролитом устанавливается термодинамическое равновесие. Вся поляризация, наблюдаемая на опыте, является концентрационной, обусловленной конечными скоростями переноса вещества из объема электролита к поверхности электрода и удаления продуктов реакции вглубь катода или в расплав. Потенциал поляризуемого электрода описывается термодинамическим уравнением

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{Me^{z+}}]_s}{[a_{Me}]_s}, \quad (6.2)$$

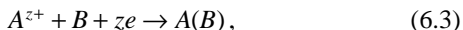
где  $[a_{Me^{z+}}]_s$  и  $[a_{Me}]_s$  – активности потенциалопределяющих ионов у поверхности металла и выделившегося металла в поверхностном слое сплава.

Концентрационные изменения в приэлектродном диффузионном слое электролита и поверхностном слое металла при включении тока происходят не мгновенно. Для достижения установившихся значений

концентрации, а следовательно, и стационарной величины потенциала требуется некоторое время, зависящее от условий электролиза. Воспроизводимые, отвечающие определенному состоянию поверхности раздела «сплав – солевой расплав», поляризационные кривые могут быть получены лишь в условиях стационарного режима. В то же время слишком продолжительная поляризация электрода нежелательна из-за связанных с ней концентрационных изменений\*.

## 6.1. ПРОЦЕССЫ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ НА ЖИДКИХ КАТОДАХ

Выделение металлов в жидком состоянии при электролизе индивидуальных расплавленных солей с катодом из выделяемого металла происходит без заметного перенапряжения, т. е. практически при равновесных потенциалах. Выделение жидких металлов в этих же условиях из солевых систем может сопровождаться лишь концентрационной поляризацией. Если выделяющийся металл образует сплав с металлом катода, наблюдается сдвиг потенциала выделения в сторону более положительных значений. Необходимо при этом всегда иметь в виду, что разряд ионов и образование сплава представляют собой единый электрохимический акт:



где  $A(B)$  – сплав, образующийся на катоде при разряде ионов металла  $A^{z+}$ . Потенциал выделения при отсутствии концентрационной поляризации в солевой фазе, но при наличии сплавообразования для процесса (6.3) описывается уравнением (6.4), аналогичным уравнению (6.2):

---

\* Математическая сторона вопроса о времени достижения стационарного состояния при электролизе как с жидкими, так и с твердыми электродами в рамках данного учебного пособия нами не рассматривается. Она подробно изложена в монографии: Морачевский А. Г. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем / А. Г. Морачевский [и др.]. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. — 344 с.

$$E_A = E_A^\circ + (RT/zF) \ln(a_{A^{z+}}/a_A), \quad (6.4)$$

где  $E_A$  – потенциал выделения металла  $A$ ;  $E_A^\circ$  – стандартное значение электродного потенциала;  $a_{A^{z+}}$  – активность ионов в электролите;  $a_A$  – активность металла  $A$  в поверхностном слое сплава.

В то же время при отсутствии сплавобразования выражение для равновесного потенциала имеет вид

$$E_A = E_A^\circ + (RT/zF) \ln a_{A^{z+}}.$$

Разность между этими величинами ( $\Delta E$ ) соответствует деполяризации при электролитическом получении жидкого или твердого сплава:

$$\Delta E = -(RT/zF) \ln a_A = -\Delta G_A / zF.$$

Величина деполяризации  $\Delta E$  зависит от активности выделяемого компонента в сплаве, т. е. определяется термодинамическими свойствами сплава. Тем не менее величина деполяризации при выделении какого-либо компонента на чистом жидком чужеродном катоде (например, лития или натрия на жидком свинце или висмуте) не может быть предсказана с высокой точностью, так как  $\Delta G_A = RT \ln a_A$  стремится к  $-\infty$  при  $x_A \rightarrow 0$ .

Обычно в таких случаях  $\Delta E$  определяют экспериментально из поляризационных кривых как разность между потенциалами выделения металла на твердом и жидком катодах. Потенциал выделения на твердом индифферентном электроде при умеренных плотностях тока практически постоянен. Для определения потенциала выделения металла на жидком чужеродном катоде экстраполируют восходящую ветвь поляризационной кривой на нулевую плотность тока. Экспериментально определены следующие величины деполяризации при выделении лития из расплавленных электролитов на чистых жидких металлах:

Материал катода:	Bi	Sn	Pb	Ga	In	Tl
$\Delta E$ для электролитов, В:						
LiCl–KCl (673 K)	0,89	0,78	0,70	0,67	0,63	0,62
LiCl–LiF (823 K)	0,95	0,80	0,73	0,68	0,67	0,60

Если потенциал катода измерен при выделении металла на уже заранее приготовленном сплаве определенного состава (например, барий выделяется на жидких сплавах бария с оловом или висмутом), то экспериментально определенная величина деполяризации может служить для расчета активности выделяемого компонента в сплаве. Такой метод целесообразно применять при оценке термодинамических свойств сплавов, которые не выдерживают сколько-нибудь длительного контакта с расплавленным электролитом (сплавы щелочноземельных металлов). Катодная поляризационная кривая может быть снята очень быстро различными методами.

Типичные поляризационные кривые, снятые при выделении бария на жидкие катоды-сплавы, приведены на рис. 6.1. Измерения потенциала производили в момент отключения тока, что позволяло исключить омическую составляющую. Каждой плотности тока соответствует своя величина поверхностной концентрации бария. Длительность импульса тока составляла до 30 с, что позволяло достичь стационарного значения потенциала. Для сплавов изученных составов ( $0,016 < x_{Ba} < 0,143$ ) величина  $\Delta E$  изменялась от 1,13 до 0,95 В, коэффициент активности бария при 883 К повышается от  $9,1 \cdot 10^{-12}$  до  $9,8 \cdot 10^{-11}$ .

В процессах сплавообразования с жидкими катодами важную роль играет диффузия выделяющегося металла в катодный сплав. Величина катодной плотности тока и скорость диффузии должны находиться в определенном соответствии. Если скорость диффузии металла в катодный сплав существенно меньше, чем скорость электрохимического выделения этого металла, то последний будет накапливаться в поверхностном слое, что приведет к увеличению растворения в электролите, уменьшению деполяризации и другим

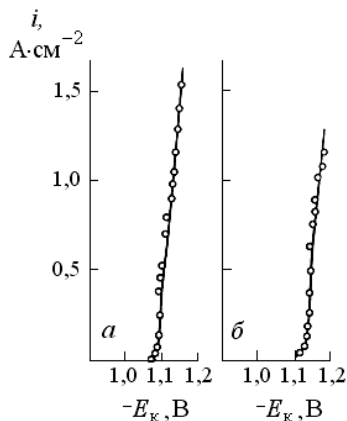


Рис. 6.1. Зависимость плотности тока  $i$  от потенциала  $E_K$  относительно свинцового электрода сравнения при поляризации сплавов Ba–Bi в электролите  $\text{BaCl}_2\text{--NaCl--KCl}$  при 873 К:  $a - x_{\text{Ba}} = 0,059$ ;  $b - x_{\text{Ba}} = 0,089$

нежелательным явлениям. Поток диффундирующего вещества вглубь электрода в направлении, перпендикулярном его поверхности, определяется с помощью первого закона Фика: количество диффундирующего вещества, которое проходит в единицу времени через сечение единицы площади, расположенной под прямым углом к направлению диффузии, пропорционально градиенту концентрации диффундирующего вещества. Обозначив концентрацию вещества через  $c$  и направление, совпадающее с направлением диффузии, через  $y$ , получим для диффузии вдоль одной из координатных осей следующее выражение первого закона Фика:

$$q(y, \tau) = -D[\partial c(y, \tau)/\partial y],$$

где  $q(y, \tau)$  – поток диффундирующего вещества;  $D$  – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии;  $\partial c(y, \tau)/\partial y$  – градиент концентрации в данной точке в соответствующий момент времени.

Знак «минус» введен в уравнение потому, что перепад концентрации  $\partial c/\partial y$  является отрицательной величиной, если

направление диффузии считать положительным. Как видим, закон Фика аналогичен закону Фурье, согласно которому поток тепла пропорционален градиенту температуры и закону Ома, утверждающему пропорциональность силы тока градиенту электрического потенциала.

Необходимо отметить, что  $q(y, \tau)$  и  $c(y, \tau)$  являются функциями переменных  $y$  и  $\tau$ , причем  $\tau$  обозначает время, прошедшее с начала переноса вещества.

Для того чтобы судить об изменении концентрации в данной точке жидкого сплава в зависимости от времени  $\tau$ , необходимо применить второй закон Фика. Второй закон легко вывести из первого, если рассматривать скорость накопления диффундирующего вещества в единице объема как разность между поступающим внутрь данного объема и вытекающим из него потоками.

Математическая форма этого закона:

$$\partial c(y, \tau) / \partial y = (\partial / \partial y) [D \partial c(y, \tau) / \partial y].$$

Коэффициент диффузии  $D$ , вообще говоря, является функцией концентрации  $c(y, \tau)$  и, следовательно, функцией переменной  $y$ . Однако в жидких металлических системах при постоянной температуре с достаточной степенью точности можно принять, что коэффициент диффузии не зависит от состава. Тогда приведенное выше уравнение принимает вид

$$\partial c(y, \tau) / \partial \tau = D [\partial^2 c(y, \tau) / \partial y^2].$$

Экспериментально найденные коэффициенты диффузии жидких металлов  $D$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) при 673–873 К обычно составляют от  $1,5 \cdot 10^{-5}$  до  $8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ :

$D_{\text{Cd} \rightarrow \text{Pb}}$   $3,9 \cdot 10^{-5}$  (723 К);  $5,0 \cdot 10^{-5}$  (773 К);  $6,0 \cdot 10^{-5}$  (823 К)

$D_{\text{Sn} \rightarrow \text{Bi}}$   $5,5 \cdot 10^{-5}$  (723 К);  $6,5 \cdot 10^{-5}$  (773 К);  $7,3 \cdot 10^{-5}$  (823 К)

$D_{\text{Cd} \rightarrow \text{Bi}}$   $3,1 \cdot 10^{-5}$  (673 К);  $7,8 \cdot 10^{-5}$  (773 К)

$D_{\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}}$   $3,5 \cdot 10^{-5}$  (673 К);  $4,1 \cdot 10^{-5}$  (773 К);  $5,6 \cdot 10^{-5}$  (873 К).

Для очень приближенной оценки величины коэффициента диффузии может служить уравнение Стокса – Эйнштейна:

$$D = RT/6\pi\eta rN,$$

где  $\eta$  – вязкость металла-растворителя;  $r$  – радиус атома диффундирующего металла;  $N$  – число Авогадро\*.

Процессы электролиза расплавленных солей с жидким катодом, сопровождающиеся образованием сплава, находят разнообразное применение в практике. Рассмотрим несколько типичных примеров. На основании подробных термодинамических и электрохимических исследований разработан способ получения калия электролизом с жидким свинцовым катодом и последующей отгонкой калия из сплава.

В качестве электролита используют расплав  $KCl-K_2CO_3$ , содержащий от 27 до 50% (по массе)  $K_2CO_3$ . Вследствие более низкого потенциала разложения и деполяризации на аноде разряжаются исключительно ионы  $CO_3^{2-}$ . Электролиз ведут при 970 К,  $i_k = 0,3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Сплавы, содержащие 6–8% (по массе) калия, из электролизера направляются на дистилляцию. Отгонку калия ведут до содержания его в сплаве 3–4%, затем сплав возвращается в электролизер. Общая схема процесса приведена на рис. 6.2.

По ГОСТ 10588-63 содержание свинца в калии может достигать 0,8% (по массе). По существу, эта величина определяет конечное содержание калия в сплаве после дистилляции. Калий отгоняется под вакуумом, температура в испарителе 900–940 К, в конденсаторе 450–470 К. Удельная скорость испарения калия  $14\text{--}16 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ . Расчеты процесса отгонки на основании термодинамических данных и результаты работы промышленных аппаратов полностью согласуются.

---

\* Более подробно этот материал изложен в учебном пособии: Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. — М.: Metallurgy, 1987. — 240 с.

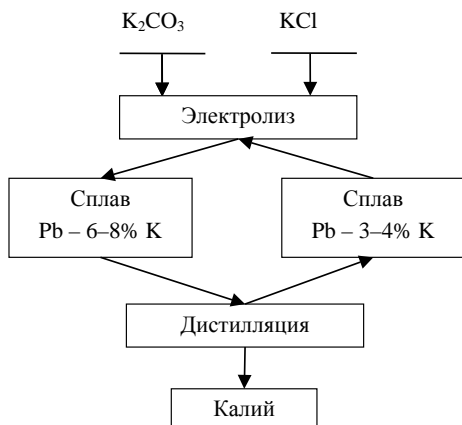


Рис. 6.2. Схема производства калия электролизом с жидким свинцовым катодом

Сплавы системы  $Pb-Na-K$  с содержанием до 9–10%  $Na$  и до 1% (по массе)  $K$  являются исходным продуктом при синтезе тетраэтил- и тетраметилсвинца, используемых в качестве антидетонаторов для высокооктановых сортов моторных топлив. Один из основных промышленных способов получения таких сплавов – электролиз смеси  $NaCl-KCl-Na_2CO_3$  с жидким свинцовым катодом. Процесс осуществляют в горизонтальных ваннах с графитированными анодами, подвешенными над свинцовым катодом на подвижной раме. Электролиз ведут при 940–970 К. В катодном процессе участвуют ионы щелочных металлов, анодный процесс сводится к разряду ионов  $CO_3^{2-}$ . Состав электролита, % (по массе):  $Na_2CO_3$  4–23,  $NaCl$  41–64,  $KCl$  16–53. Смеси солей при содержании исходных компонентов в указанных интервалах плавятся ниже 970 К, имеют при этой температуре наиболее низкие значения вязкости (1,5–1,6 мПа·с) и плотности (1,6–1,7 г·см<sup>-3</sup>), обладают достаточно высокой электропроводимостью  $(2,4–2,7) \cdot 10^2 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ .



Промышленный способ получения кальция основан на электролизе расплавленной смеси хлоридов кальция и калия при 970–1020 К с применением жидкого сплава Cu–Ca. Используют ванну корытного типа из чугунного литья, аноды – графитовые.

Высокая температура плавления меди (1356 К) практически исключает ее применение в качестве жидкого катода. Однако сплавы системы Cu–Ca в относительно широком интервале составов имеют температуры плавления 970–1000 К. Исходный катодный сплав содержит около 30% (по массе) Ca, в процессе электролиза содержание кальция в сплаве повышается до 63–65%. Такой сплав поступает на дистилляцию, в процессе которой содержание кальция снижается до 30–35%. Кальций широко применяют в металлургии в качестве восстановителя при производстве урана, тория и других металлов.

Известны многочисленные исследования и промышленные технологии процессов с применением жидких металлических катодов: выделение лития на алюминиевом катоде, натрия, цезия, кальция, стронция, бария на свинцовых катодах, бария на медно-алюминиевом катоде, бериллия на цинковом катоде, редкоземельных металлов на магниевом катоде. Получаемые сплавы либо используют непосредственно, либо подвергают дальнейшей переработке.

## **6.2. ПРОЦЕССЫ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ НА ТВЕРДЫХ КАТОДАХ**

В случае образования твердых сплавов величины  $\Delta G_A$ , а следовательно, и  $\Delta E$  теснейшим образом связаны с диаграммой состояния образующегося сплава. На рис. 6.3 приведены типичные случаи взаимодействия между компонентами, продуктами которого являются твердые растворы и интерметаллические соединения.

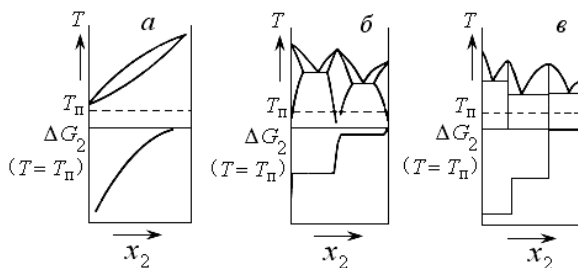


Рис. 6.3. Зависимость  $\Delta G_2 = f(x_2)$  при наличии в системе твердых растворов (а), двухфазных областей и областей гомогенности (б), интерметаллических соединений с узкими областями гомогенности (в);  $T_n$  (пунктир) – температура поляризации сплава,  $\Delta G_2 = -zF\Delta E$

Для систем с образованием твердых растворов различного рода вольтамперные кривые не могут служить непосредственным источником термодинамической информации. Величина потенциала электрода определяется составом его поверхностного слоя и плавно изменяется с ростом плотности поляризующего тока. По мере обогащения поверхностного слоя катода выделяющимся компонентом величина деполяризации, характеризующей процесс сплавообразования, будет уменьшаться. Поясним это на конкретном примере. В системе «медь–марганец» в области составов, прилегающей к меди, образуются твердые растворы. Поляризация медного катода в расплаве  $\text{MgCl}_2\text{--}(\text{LiCl--KCl})_{\text{эвт}}$  в интервале температур 673–923 К приводит к непрерывному изменению величины катодного потенциала со временем. Разряд ионов марганца на поверхности катода сопровождается внедрением атомов марганца в кристаллическую решетку меди с образованием твердого раствора. Типичные кривые приведены на рис. 6.4.

Изучив в специальном исследовании методом ЭДС зависимость потенциала сплава от состава, можно использовать эти данные для определения содержания потенциалопределяющего компонента в

поверхностном слое при снятии вольтамперных кривых, выполнить термодинамические расчеты.

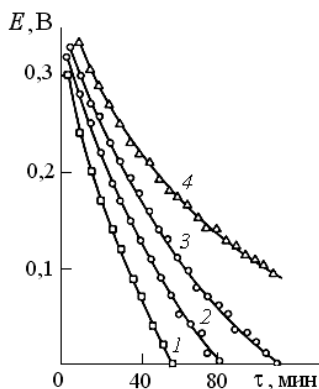


Рис. 6.4. Зависимость потенциала медного катода  $E$  от продолжительности насыщения  $\tau$  марганцем при плотности тока  $0,08 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  и температурах: 1 – 673 К, 2 – 773 К, 3 – 873 К, 4 – 923 К.

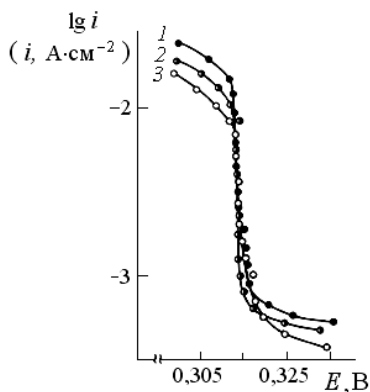


Рис. 6.5. Катодные поляризационные кривые при выделении олова на твердом теллуровом катоде из различных расплавленных электролитов при 473 К: 1 –  $\text{SnCl}_2\text{--NaCl}$ , 2 –  $\text{SnCl}_2\text{--KCl}$ , 3 –  $\text{SnCl}_2\text{--CsCl}$ .

Значительно больший интерес представляет анализ вольтамперных кривых в случае образования в системе ряда соединений с пренебрежимо малыми областями гомогенности. Поскольку в пределах двухфазной области потенциал электрода сохраняет постоянное значение, существенно упрощается вопрос с оценкой времени установления стационарного состояния и с выбором длительности импульса тока при импульсных гальваностатических исследованиях.

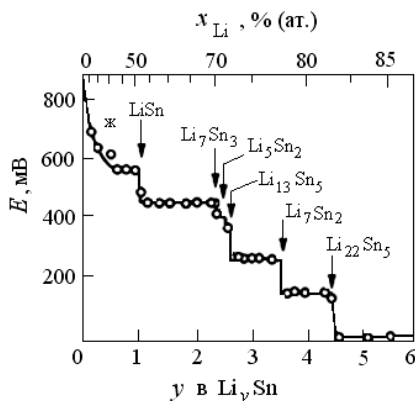
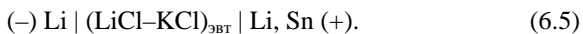


Рис. 6.6. Результаты измерения ЭДС цепи (6.5) при 688 К

В системе Sn–Te образуется плавящееся конгруэнтно соединение SnTe ( $T_{пл} = 1079$  К). Других соединений в системе нет. Исследование катодной поляризации твердого теллура при 473 К проводили в эвтектических смесях 32% (мол.) NaCl – 68% SnCl<sub>2</sub>, 38% KCl – 62% SnCl<sub>2</sub>, 16% CsCl – 84% SnCl<sub>2</sub>. Зона выделения олова с образованием SnTe (рис. 6.5) охватывает интервал плотностей тока от  $6,3 \cdot 10^{-4}$  до  $0,95 \cdot 10^{-2}$  А·см<sup>-2</sup>. При этом независимо от состава электролита можно выделить вертикальный участок поляризационной кривой с потенциалом  $0,315 \pm 0,003$  В относительно оловянного электрода сравнения. Изменение энергии Гиббса при образовании теллурида олова из чистых компонентов при 473 К равно  $-60,8 \pm 0,6$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Измерения ЭДС цепей дают очень близкие результаты.

Как видно из изложенного, при наличии надежных данных о составе соединений метод снятия поляризационных кривых позволяет получить сведения об изменении энергии Гиббса при образовании соединений из чистых компонентов, хорошо согласующиеся с результатами измерения ЭДС соответствующих цепей.

Особенно наглядные результаты дает исследование систем с целым рядом интерметаллических соединений с пренебрежимо малыми областями гомогенности с применением метода непрерывного кулонометрического изменения состава. Рассмотрим электрохимическую цепь следующего вида:



Изменение состава правого исследуемого электрода, введение и выведение из него лития производилось с помощью отдельного электрода из сплава Li–Al, не входящего в цепь (6.5). Применялся метод кулонометрического изменения состава. Результаты измерения ЭДС цепи (6.5) представлены на рис. 6.6. Данные кривой позволяют при необходимости уточнить состав соединений и по потенциалам вертикальных участков рассчитать изменение энергии Гиббса при образовании того или иного соединения.

### **6.3. ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ НА ТВЕРДЫХ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

Катодный процесс выделения металлов на индифферентных электродах, без сплавообразования, при температуре ниже температуры плавления этих металлов получил название электрокристаллизации. Этот термин применительно к выделению металлов на индифферентных электродах из водных растворов предложил Кистяковский\*. Широкомасштабные исследования процессов электрокристаллизации расплавленных солей выполнены Барабошкиным\*\*.

---

\* Кистяковский Владимир Александрович (1865–1952), академик АН Украины (1919), академик АН СССР (1929), профессор Санкт-Петербургского – Петроградского – Ленинградского Политехнического института в 1902–1934 гг. (*Морачевский А. Г.* Академик Владимир Александрович Кистяковский. Жизнь и деятельность. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – 90 с.)

\*\* Барабошкин Алексей Николаевич (1925–1995), академик АН СССР (1987), директор Института высокотемпературной электрохимии (Свердловск – Екатеринбург) (*Морачевский А. Г.* Академик Алексей Николаевич Барабошкин. Очерки о химиках России. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. — С. 109–113.)

К числу металлов, выделяемых из расплавленных солей в чистом виде, относятся Be, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.

Электролитом преимущественно служат хлоридные и хлоридно-фторидные расплавы, при этом в обоих случаях анодным процессом является выделение хлора. Изучались закономерности электрокристаллизации серебра из нитратных расплавов, на аноде разряжались ионы  $\text{NO}_3^-$ . Исследованы процессы электрокристаллизации металлов из различных расплавленных электролитов. Благодаря детальному изучению процессов электрокристаллизации решается целый ряд задач прикладного характера: получение сплошных гальванических покрытий на различных металлах, получение монокристаллов, изготовление изделий различной формы из тугоплавких металлов, получение фольги, рафинирование металлов.

Уже в ранних работах по электрокристаллизации металлов было на качественном уровне установлено, что повышение температуры расплава способствует образованию более крупных кристаллов, качество осадков ухудшается с увеличением катодной плотности тока и уменьшением концентрации ионов осаждаемого металла в электролите. В работах Барабошкина были сформулированы условия, способствующие получению из расплавов тугоплавких металлов не в виде дендритов, а в виде сплошного осадка. Рост катодного осадка определяется совокупностью процессов, протекающих как в объеме двух граничащих фаз (расплав и металл), так и на самой поверхности раздела. Очевидно, что осадок будет оставаться сплошным, а не образовывать дендриты, если любой выступ на его поверхности не будет расти быстрее остальной части поверхности. Таким образом, возможность получения достаточно толстых сплошных осадков зависит от устойчивости плоского фронта роста, от того, будет ли любое возмущение формы поверхности затухать или усиливаться.

В своих работах Барабошкин рассматривает отдельно объемные и поверхностные процессы. К объемным процессам, влияющим на рост катодного осадка, относятся процессы переноса вещества и

энергии вблизи границы раздела «расплав–осадок», которые протекают под действием электрического, концентрационного и температурного полей. К поверхностным процессам, влияющим на формирование осадка, относятся активационная поляризация и энергетическая неоднородность поверхности, связанная с величиной межфазного натяжения на границе «металл–расплав». Сведений о межфазном натяжении на границе «кристалл–расплав» практически нет, однако различная межфазная энергия различных граней кристаллов способствует неоднородности поверхности поликристаллического осадка. Появлению неоднородности на поверхности осадка способствует также адсорбция примесей, содержащихся в электролите. Энергетическая и всякая другая неоднородность поверхности ведет к неравномерному распределению тока и является первопричиной появления шероховатости на поверхности осадка.

Не затрагивая в рамках данного учебного пособия математической стороны обсуждаемых проблем, укажем только основные условия, которые необходимы для получения сплошных катодных осадков:

а) высокая электропроводимость расплава, высокая концентрация разряжающихся ионов, низкая плотность тока, достаточно интенсивное перемешивание;

б) высокое активационное перенапряжение (поляризация, связанная с образованием новой фазы), оно становится особенно заметным при разряде на катоде прочных комплексных ионов с ковалентными связями внутри комплексного иона;

в) хорошая очистка расплава от электроположительных примесей, особенно неметаллических, способных вызывать неравномерное пассивирование поверхности осадка. Весьма эффективным методом удаления таких примесей является цементация осаждаемым металлом.

При осаждении на чужеродной (индифферентной) подложке развитие поликристаллического осадка включают три стадии:

- а) зарождение отдельных кристаллов на подложке;
- б) рост отдельных кристаллов до слияния их в сплошной слой;
- в) коллективный рост кристаллов в сплошном осадке.

Реализация этих стадий зависит от условий и режимов электролиза. Кристаллы, объединившись в сплошной слой, растут лишь фронтально. Структура сплошных осадков, получаемых электролизом расплавленных солей, довольно разнообразна, особенности структуры рассмотрены в специальном атласе\*.

К настоящему времени подробно изучены процессы электрокристаллизации из различных смесей расплавленных солей молибдена, вольфрама, рения, хрома, титана, платиновых металлов, кремния, германия, многочисленных сплавов. Разработаны технологии нанесения гальванических покрытий целым рядом металлов из расплавленных солей.

В монографии Чернова с соавторами суммированы исследования различных научных коллективов в области борирования сталей в ионных расплавах, рассмотрено борирование с применением электролиза и борирование, в основе которого лежит взаимодействие стали с ионным расплавом, содержащим соединения бора\*\*.

## **6.4. АНОДНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ**

При электролизе галогенидных расплавов, преимущественно хлоридных, хлоридно-фторидных, а также при электролизе криолит-глиноземных расплавов (производство алюминия) часто можно наблюдать характерное явление, называемое анодным эффектом.

---

\* *Мартемьянова З. С.* Структура электролитических покрытий. Атлас / З. С. Мартемьянова, Н. О. Есина. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 192 с.

\*\* *Чернов Я. Б.* Борирование сталей в ионных расплавах / Я. Б. Чернов, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. — Екатеринбург: УрО РАН, 2001. — 224 с.



Внешне это явление проявляется в том, что нормально протекающий в промышленных условиях процесс электролиза внезапно прерывается, напряжение на единичном электролизере резко возрастает (до 15–30 В, иногда и выше), на границе соприкосновения анода с электролитом появляется свечение в виде мельчайших искровых разрядов. Наблюдаемое до появления анодного эффекта равномерное выделение газообразных продуктов прекращается, резко ухудшается смачивание поверхности электрода расплавленным электролитом. Таким образом, анодный эффект приводит к оттеснению электролита от электрода, к разрыву электрического контакта между анодом и расплавом. При этом, если источник тока не рассчитан на дополнительное напряжение, снижается сила тока на электролизере.

Каждый расплавленный электролит характеризуется определенной критической плотностью тока, по достижении которой наступает анодный эффект. Величина критической плотности тока увеличивается в ряду: фториды – хлориды – бромиды – иодиды. При повышении температуры и увеличении содержания оксидов, растворенных в электролите, анодный эффект наступает при более высокой критической плотности тока. Наиболее характерен анодный эффект для технологии производства алюминия электролизом.

Анодный эффект представляет собой сложное явление, зависящее от целого ряда факторов: состав и температура электролита, материал анода, природа выделяющегося газа. Для его объяснения выдвигается ряд гипотез, однако все они базируются на одном твердо установленном факте – резком ухудшении смачиваемости анода расплавленным электролитом во время анодного эффекта. Анодный эффект возникает в системе, где имеются три контактирующих между собой фазы: твердая (анод), жидкая (расплав), газообразная (пузырьки выделяющегося газа). Следовательно, имеют место три величины межфазных натяжений, которые определяют степень смачиваемости анода расплавом. Для смачивания анода необходимо выполнение неравенства

$$\sigma (\text{тв., г.}) > \sigma (\text{ж., г.}) > \sigma (\text{тв., ж.}),$$

где  $\sigma$  – величина межфазного натяжения на контактирующих поверхностях.

Многочисленные опыты показали, что состав газовой фазы практически не сказывается на величине  $\sigma$  (ж., г.), гораздо большее влияние оказывает состав электролита.

Исторически сложились два подхода к объяснению анодного эффекта. Согласно первому из них, причиной ухудшения смачиваемости анода расплавленным электролитом, что ведет к анодному эффекту, является уменьшение концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) в электролите. Это ведет к тому, что выделяющиеся на аноде газы задерживаются у поверхности электрода, оттесняют электролит от анода, что и вызывает повышение напряжения. Введение новых порций ПАВ в электролит, подвод их к аноду устраняет анодный эффект. Такой подход еще можно бы обсуждать применительно к процессу электролиза при производстве алюминия, где введение новых порций глинозема в расплав устраняет анодный эффект, но он совсем не подходит для объяснения механизма возникновения анодного эффекта при электролизе хлорида натрия высокой степени чистоты.

Согласно второму подходу к объяснению механизма анодного эффекта, который в принципе разделяют многие исследователи, в ходе электролиза происходит перерождение поверхности анода в результате замены хемсорбированного на ней кислорода другими газообразными продуктами. Например, при получении алюминия из криолит-глиноземного расплава анодный эффект наступает при уменьшении концентрации доноров кислорода (глинозема) в электролите. В этом случае на аноде происходит разряд не только кислорода, но и фтора. При омывании анода газообразным фтором наблюдается фторирование поверхности электрода и, как следствие, изменение свойств этой поверхности. Фторуглеродистые соединения обладают высоким электрическим сопротивлением и пассивируют анод.

Действительно при электролизе криолит-глиноземных расплавов во время анодного эффекта в газовой фазе появляются соединения фтора ( $\text{CF}_4$  до 25% об.,  $\text{C}_2\text{F}_6$  до 2,5% об.), в то время как при

нормальном режиме электролиза анодные газы содержат только СО и СО<sub>2</sub>. Вполне вероятно, что анодный эффект есть результат перехода от разряда только кислородсодержащих ионов на аноде при обычном процессе к их совместному разряду с фторсодержащими ионами в период анодного эффекта. Возможно, что адсорбция фторуглеродов поверхностью анода ведет к значительному ухудшению смачивания анода электролитом, но прямых доказательств адсорбции фторуглеродов на поверхности анода в период анодного эффекта не имеется. Кроме того, описанный механизм возникновения анодного эффекта не может быть перенесен на процессы электролиза, когда электролит вообще не содержит ионов фтора. Исследования анодного процесса в расплавленных хлоридах (NaCl, Na-KCl) на электродах из спектрально чистого графита и пирографита позволили сделать вывод, что причиной ухудшения смачиваемости анода и в конечном итоге анодного эффекта является образование на поверхности анода соединения  $C_xCl_y$ , которое, покрывая полностью поверхность анода, вызывает анодный эффект.

Несмотря на довольно большое число исследований анодного эффекта, причины возникновения его не вполне выяснены. Вероятно, в зависимости от природы электролита может существовать ряд факторов, ведущих к нарушению смачивания поверхности электрода расплавом. Гипотеза об образовании в процессе электролиза поверхностных соединений, например  $C_xF_y$ , изолирующих электрод и обуславливающих его несмачиваемость, имеет экспериментальные обоснования, но не может быть распространена на все случаи возникновения анодного эффекта. Ивановский и Некрасов усматривают причину анодного эффекта в гидродинамической неустойчивости природного газожидкостного слоя, которая приводит к переходу от пузырькового к пленочному режиму газовыделения\*.

---

\* Подробные сведения об анодном эффекте содержатся в монографии: *Ивановский Л. Е. Анодные процессы в расплавленных галогенидах* / Л. Е. Ивановский, В. А. Лебедев, В. Н. Некрасов. — М.: Наука. 1983. — 268 с.

## 7. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С РАСПЛАВЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Большой интерес представляет использование расплавленных электролитов в химических источниках тока (ХИТ). В связи с развитием ряда новых отраслей техники резко возросли требования к автономным источникам электрической энергии. Среди этих новых требований важнейшую роль играют высокие значения удельной энергии и удельной мощности, которые может отдавать источник. Теоретическая величина удельной энергии ( $\sigma_{\text{теор}}$  в  $\text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) обусловлена изменением энергии Гиббса той реакции, которая протекает в гальваническом элементе, и суммой масс реагирующих веществ ( $\sum M$ ):  $\sigma_{\text{теор}} = -\Delta G_T / \sum M$ .

Практические величины удельной энергии, определяемые опытным путем, обычно в 4–6 раз ниже теоретических. Удельная мощность выражается в ваттах на килограмм массы ( $\text{Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) или на  $\text{см}^3$  объема ( $\text{Вт}\cdot\text{см}^{-3}$ ).

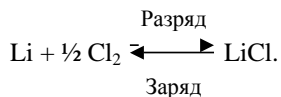
Применение лития или натрия, сплавов на основе лития в качестве анодного материала, использование расплавленных или высокопроводящих твердых электролитов, соответствующие катодные материалы – все это позволяет конструировать ХИТ с высокими удельными характеристиками. Так, например, высокие значения удельной энергии могут быть достигнуты при реализации в ХИТ реакции между щелочными металлами и галогенами или халькогенами. Применение щелочных металлов при нормальных режимах работы ХИТ требует использования неводных электролитов, обладающих относительно низкой удельной электропроводимостью.

Это не позволяет иметь при разряде достаточно высокую плотность тока. Для достижения высокой удельной мощности наиболее целесообразно применять расплавленные электролиты. Следует также учитывать, что расплавленные соли позволяют иметь очень высокие концентрации ионов, участвующих в токообразующем процессе, и электродные процессы в расплавах протекают при потенциалах, весьма близких к равновесным. К числу недостатков, связанных с применением расплавленных солей, относятся необходимость работы при относительно высоких температурах (преимущественно 570–720 К) и трудности подбора конструкционных материалов.

Очень низкая эквивалентная масса и благоприятные термодинамические характеристики лития делают его одним из наиболее перспективных материалов для первичных (одноразового действия) и вторичных (перезаряжаемых) источников тока с высокой удельной энергией.

По термодинамическим характеристикам не имеет себе равных система «литий–фтор». ХИТ на ее основе имел бы теоретическую удельную энергию  $6250 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ , ЭДС 6,05 В. Однако в качестве электролита пришлось бы применять расплавленный LiF, температура плавления которого 1121 К. Из-за очень высокой коррозионной агрессивности фтора при таких температурах не представляется возможной реализация ХИТ с его участием.

***ХИТ на основе системы «литий–хлор».*** Источник тока на основе системы Li–Cl<sub>2</sub> с расплавленным LiCl (т. пл. 883 К) в качестве электролита обладает теоретической удельной энергией  $2180 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$  и имеет ЭДС 3,5 В при 953 К. Основой для хлорного электрода могут служить уголь, пористый графит. Литий отделяется от LiCl пористой диафрагмой из BeO. ХИТ может проектироваться в двух вариантах: как первичный элемент в виде компактного источника тока для работы в автономных объектах в условиях невесомости или гравитации и как вторичный источник тока (аккумулятор). Рабочие процессы сводятся к следующему:



Необходимо, однако, отметить, что наличие жидких анода (лития) и электролита при рабочих температурах ХИТ приводит к определенным конструкционным трудностям. Чтобы их уменьшить, можно в качестве анода вместо лития использовать твердый сплав Li–Al. Величина ЭДС при этом уменьшается приблизительно на 0,3 В. Саморастворение литий-алюминиевого сплава в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl относительно невелико. Цепь элемента можно записать тогда следующим образом:



В качестве твердого отрицательного электрода (анода) можно также использовать сплавы систем Li–Si, Li–B.

Активной массой анода могут быть и жидкие сплавы лития с цинком, оловом, свинцом. Ввиду значительной плотности сплавы, в отличие от чистого лития, находятся под слоем расплавленного электролита, что упрощает конструкцию ячейки. ЭДС меньше, чем в обычном литий-хлорном элементе, но меньше и скорость саморазряда, связанная с взаимодействием растворенного в электролите лития с хлором. Термодинамические свойства жидких сплавов систем Li–Zn, Li–Sn, Li–Pb подробно изучены, что позволяет судить о потенциале анода-сплава.

Сложными задачами при практической реализации ХИТ на основе системы «литий–хлор» являются подбор коррозионно-стойких материалов и способ хранения хлора.

Практического применения ХИТ с хлорным электродом пока не нашли.

**Жидкометаллические ХИТ.** К их числу прежде всего относятся системы с литиевым или натриевым анодом, с катодом на основе сплавов, содержащих свинец, олово, висмут или сурьму, с расплавленным электролитом, содержащим соответственно ионы

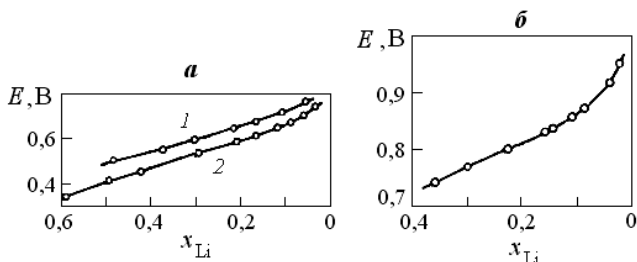


Рис. 7.1. Зависимость ЭДС цепей от состава сплава при 773 К:  
 а) ЭДС цепей Li-сплав Li-Sn (1) и Li-сплав Li-Pb (2);  
 б) ЭДС цепи Li-сплав Li-Bi.

лития или натрия. К такого рода системам в настоящее время проявляется определенный интерес\*. Зависимость ЭДС цепей с литиевым анодом и катодом из олова, свинца или висмута в зависимости от состава сплава приведена на рис. 7.1. Принципиальная схема источника  $Li | LiF, LiCl, LiI$  (мол.% 20 : 50 : 30)  $| Pb, Sb$  приведена на рис. 7.2. Температура плавления электролита 703 К. Разряд элемента осуществляется до содержания лития в катодном сплаве 45 мол.%. ХИТ относится к числу перезаряжаемых. ЭДС элемента составляет около 0,9 В. Разрядный и зарядный ток может составлять  $275 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . При 450 зарядно-разрядных циклов достигаются высокие электрохимические показатели\*\*.

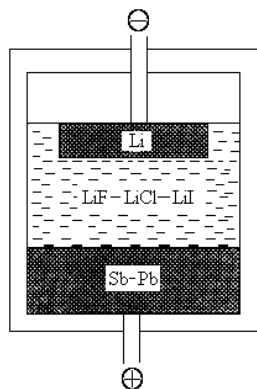


Рис. 7.2. Принципиальная схема жидкометаллического источника тока на основе системы Li-сплав Li-Sb

\* Kim H. Liquid metal batteries: past, present, and future / H. Kim, D. A. Boysen, J. M. Newhouse [et al] // Chem. Reviews. — 2013. — V. 113. — P. 2075–2099. Ref. 190. (USA).

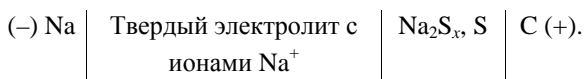
\*\*Wang K. Lithium-antimony-lead liquid metal battery for grid-level energy storage / K. Wang, K. Jiang, B. Chung [et al] // Nature. — 2014. — V. 514. — P. 348 – 350.

### *Аккумулятор на основе системы «литий–сера».*

Перезаряжаемый ХИТ на основе этой системы отличается высокими значениями ЭДС (2,3 В) и теоретической удельной энергии (2680 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>). Рабочая температура 570–670 К. Электрохимическая реакция сводится к образованию сульфида лития из чистых компонентов. Электролитом может служить смесь LiCl–KCl. Хорошие результаты были получены при испытании лабораторных образцов аккумуляторов с использованием в качестве катодного материала сплава S–Se с электролитом, представляющим собой эвтектическую смесь LiF–LiCl–KCl (т. пл. 621 К). Однако полная замена серы селеном ведет к значительному уменьшению теоретической удельной энергии – для ХИТ на основе системы Li–Se она равна 1210 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>, ЭДС 2,1 В.

ХИТ на основе системы Li–S с расплавленным электролитом промышленного применения не получили, однако перезаряжаемые ХИТ на основе систем Li–S и Li–Se с неводным электролитом усиленно изучаются и относятся к числу наиболее перспективных аккумуляторов следующих поколений. Термодинамические свойства системы «литий–сера» подробно изучены\*.

*Аккумулятор на основе системы «натрий–сера» (серно-натриевый аккумулятор).* Аккумулятор этой системы изучался весьма подробно в целом ряде стран, включая СССР, во второй половине XX в. и некоторыми зарубежными фирмами выпускался в промышленных масштабах. Применение таких двух высокоактивных веществ, как натрий и сера, стало возможным благодаря разделению их с помощью керамического или стеклообразного электролита с достаточно высокой ионной проводимостью:



\*Морачевский А. Г. Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе «литий–сера» // Журн. прикл. химии. — 2001. — Т. 74. — № 12. — С. 1934–1936.



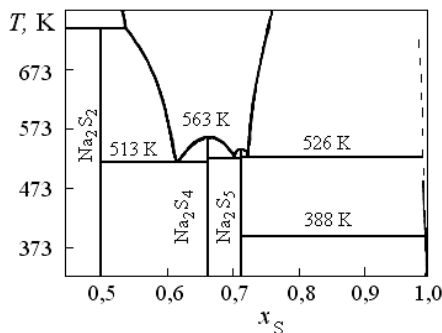


Рис. 7.3. Богатая серой часть фазовой диаграммы «натрий–сера»

Рабочая температура лежит в пределах 570–620 К. Теоретическая удельная энергия составляет  $760 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ , принимая во внимание только вес активных продуктов. Для изготовления батарей не требуется каких-либо дефицитных материалов, природные запасы натрия и серы достаточно велики. В качестве твердого электролита преимущественно применяется полиалюминат натрия  $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , известный под названием  $\beta$ -глинозем. Возможно применение в качестве твердого электролита боратных стекол с высоким содержанием оксида натрия. Удельное сопротивление стекла (около  $10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) приблизительно в тысячу раз выше, чем  $\beta$ -глинозема, и для получения приемлемых электрических характеристик из стекла вытягивают тонкостенные полые волокна, которые заполняют натрием.

В системе «натрий–сера» образуются плавящиеся конгруэнтно соединения  $\text{Na}_2\text{S}$  (т. пл.  $1441 \pm 10 \text{ К}$ ),  $\text{Na}_2\text{S}_4$  (т. пл.  $567 \pm 2 \text{ К}$ ),  $\text{Na}_2\text{S}_5$  (т. пл.  $543 \pm 5 \text{ К}$ ). Соединение  $\text{Na}_2\text{S}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_3$  плавятся инконгруэнтно (рис. 7.3). В богатой серой части системы наблюдается область расслоения, в которой ЭДС сохраняет постоянное значение, равное 2,7–2,8 В при 673 К. При работе химического источника тока в режиме разряда суммарный потенциалобразующий процесс сводится

к образованию полисульфидов натрия. Разряд происходит до напряжения  $1,76 \pm 0,02$  В. При 623 К первая двухфазная зона заканчивается при  $x_{\text{Na}} = 0,271$ , вторая двухфазная зона начинается при  $x_{\text{Na}} = 0,429$ . Между этими двумя зонами в области гомогенности (жидкие полисульфиды натрия) наблюдается практически линейная зависимость ЭДС от состава расплава (рис. 7.4).

В большинстве разработок серно-натриевых аккумуляторов с  $\beta$ -глиноземом в качестве твердого электролита используется конструкция с центральным натриевым электродом (рис. 7.5). Натрий

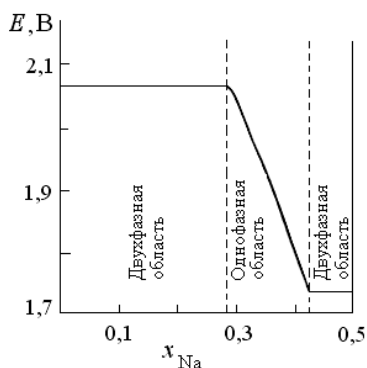
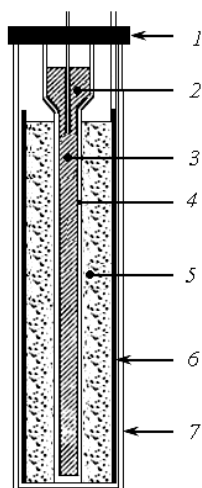


Рис. 7.4. Схема изменения ЭДС при разряде серно-натриевого аккумулятора

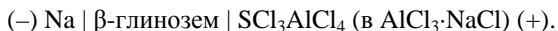
Рис. 7.5. Принципиальная схема серно-натриевого элемента: 1 – крышка; 2 – резервуар для жидкого натрия; 3 – жидкий натрий; 4 – трубка из  $\beta$ -глинозема; 5 – графитовый войлок, пропитанный серой; 6 – металлический токовый коллектор; 7 – контейнер.

помещается в трубку из  $\beta$ -глинозема (длина около 0,3 м, внешний диаметр 33 мм, толщина стенки 1,8 мм). Сера с коллектором из графитового войлока образует катод с внешней стороны трубки

твердого электролита. В других конструкциях аккумулятора сера находится в центральной трубке, а натрий – в кольцевом зазоре (толщина зазора около 1,5 мм) между твердым электролитом и корпусом. Серно-натриевые аккумуляторы длительное время считались наиболее перспективными аккумуляторами для электромобилей. Их основные недостатки: высокая рабочая температура, наличие горюче- и взрывоопасных материалов (расплавленные натрий и сера), сложность технологии производства и сборки. Основные электрохимические показатели, длительный срок службы, способность разряжаться с высокой плотностью тока вполне удовлетворяют необходимым требованиям.

*Системы с натриевым анодом,  $\beta$ -глиноземом и легкоплавкими электролитами.* Одно из направлений, связанных с устранением основных недостатков серно-натриевых аккумуляторов, заключается в замене серного электрода расплавленным электролитом с возможно более низкой температурой плавления, содержащим соединения, способные восстанавливаться на катоде. Основное внимание уделяется системе  $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$  как растворителю. Совместимость  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с хлоралюминатными расплавами открывает разнообразные возможности для конструирования перезаряжаемых источников тока. Преимущественно используется эквимолярная смесь, соответствующая соединению  $\text{NaAlCl}_4$  (т. пл. в пределах 423–428 K). В работах американские исследователи (Мамантов с сотрудниками) применяли  $\text{SCl}_3\text{AlCl}_4$  в качестве вещества, растворяемого в хлоралюминатном расплаве (450–530 K).

Элемент имеет вид:



Напряжение разомкнутой цепи около 4,2 В. Суммарная реакция выражается уравнением



Сера изменяет степень окисления от S(IV) до S(0).

Как вариант указанного выше элемента можно рассматривать использование в качестве активного компонента  $S_2Cl_2$ , растворенного в  $AlCl_3$ :

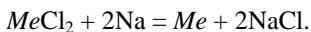


Рабочая температура такого элемента 448 К. При напряжении 2,65 В возможно многократное циклирование элемента. Предполагается протекание реакции с образованием  $NaAlSCl_2$ .

Возможно вместо серы или ее соединений использовать в качестве катодного материала некоторые хлориды переходных металлов ( $MeCl_2 = FeCl_2, NiCl_2, CuCl_2$ ). Общая схема цепи:



Суммарная реакция сводится к следующей:



Элементы на основе системы  $Na-MeCl_2$  могут работать в интервале температур 425–570 К, ЭДС разомкнутой цепи около 2,6 В, циклируемость хорошая.

В элементах рассматриваемого класса с натриевым катодом, твердым защитным электролитом из  $\beta$ -глинозема и хлоралюминатным растворителем могут применяться самые различные катодные материалы.

**Тепловые химические источники тока (ТХИТ), резервные ХИТ, тепловые батареи.** Тепловые химические источники тока в промышленных масштабах в ряде стран начали выпускать в конце 1940-х гг. Они предназначены для питания бортовой электронной аппаратуры ракетных систем различных классов. К ТХИТ предъявляются весьма жесткие требования: они должны выдерживать значительные механические воздействия, храниться длительное время в различных климатических условиях, не теряя при этом заданных энергетических характеристик, иметь достаточные удельные энергию и мощность, минимальные вес и объем. В основе ТХИТ лежат высокоактивные электрохимические системы с

расплавленным электролитом. При температуре окружающей среды электролит находится в твердом состоянии, ионная проводимость его ничтожно мала и система хранится длительное время. Время перехода в активное состояние не должно превышать 3 секунд: с помощью пиротехнических средств электролит нагревается до 670–870 К, плавится, ТХИТ переходит в рабочее состояние. Приведем составы и температуры плавления электролитов, применяемых в ТХИТ:

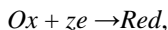
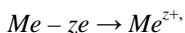
Состав, молярная доля	Температура плавления, К
0,58 LiCl + 0,42 KCl	627
0,592 LiI + 0,291 LiCl + 0,117 LiF	614
0,31 LiCl + 0,47 LiBr + 0,22 LiF	704
0,025 LiF + 0,34 KBr + 0,635 LiBr	553
0,50 LiNO <sub>3</sub> + 0,25 LiCl + 0,25 KCl	433
0,318 LiNO <sub>3</sub> + 0,584 NaNO <sub>3</sub> + 0,098 LiCl	397

В ТХИТ первого и второго поколений применялись кальциевые или магниевые аноды. В ТХИТ третьего поколения, которые начали разрабатываться в 1980-х гг. использовались интерметаллические соединения лития с кремнием, устойчивые при рабочих температурах до 900 К. В качестве катодного материала применяется природный дисульфид железа FeS<sub>2</sub>.

Современные тенденции в совершенствовании ТХИТ сводятся к снижению времени выхода на рабочий режим, повышению удельных электрических характеристик, увеличению продолжительности нахождения ТХИТ в рабочем режиме (до одного часа). Перспективны анодные материалы на основе системы «литий–бор», применение высокопористых металлических матриц, содержащих чистый литий.

## 8. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Коррозия металлов в расплавленных средах имеет ряд специфических особенностей. Благодаря относительно высоким температурам сильно снижаются и практически исчезают затруднения для электронных переходов при ионизации металлов, разряде и перезаряде ионов, поэтому электродные реакции идут при потенциалах, близких к равновесным по отношению к приэлектродным слоям расплава. Коррозия металлов в ионных расплавах, как правило, имеет электрохимическую природу. Между поверхностью металла и солевой средой происходит ионный обмен:



где *Ox* – окислитель; *Red* – восстановленная форма окислителя.

Поскольку эти реакции не сопровождаются перенапряжением, они могут протекать параллельно на одних и тех же участках активной поверхности металла. Если поверхность металла (сплава) гетерогенна, то процессы его окисления и восстановления будут идти на различных участках – анодных и катодных.

Высокие температуры, преимущественно ионная природа расплавов, высокие тепло- и электропроводимость – вся эта совокупность особенностей позволяет выделить три источника окислителей металлов. Это сам солевой расплав, газовая атмосфера над ним, материал контейнера, в котором находится расплав. В солевом расплаве окислителями могут выступать как катионы, так и анионы, в состав которых входят элементы, находящиеся в высокой степени окисления (например,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.).

Для характеристики окислительно-восстановительного потенциала расплавов, содержащих ионы кислорода, иногда вводится показатель  $pO^{2-}$ , подобный рН для водных растворов. С увеличением кислородного показателя растет окислительно-восстановительный потенциал среды.

Рассмотрим имеющиеся наиболее надежные сведения о коррозии конструкционных материалов в различных расплавленных средах, наиболее часто встречающихся в технологической практике.

**Хлоридные расплавы.** К настоящему времени накоплено довольно много сведений о коррозии конструкционных материалов – сталей и сплавов – в расплавленных средах. Наиболее подробно изучены процессы коррозии в расплавленных NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, их смесях. Состав испытанных сталей и сплавов приводится в табл. 8.1.

Т а б л и ц а 8.1

**Состав испытанных сталей и сплавов**

Марка	Химический состав, %								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	W	Mo	Ti
Ст3	0,20	–	0,34	–	–	–	–	–	–
ЭЯ-2	0,31	0,47	0,82	16,20	7,5	–	–	–	–
ЭИ-268	0,10	0,70	0,47	16,10	2,3	–	–	–	–
ЭИ-811	0,11	0,44	0,50	19,98	4,1	0,5	–	–	1,02
ЭИ-703	0,02	–	0,33	20,10	40,1	0,91	5,20	–	–
ЭИ-602	0,09	–	0,42	19,10	63,9	1,0	–	1,64	0,76
ЭИ-435	0,05	0,77	0,52	19,98	73,8	0,12	–	–	0,31
ВЖ-98	0,11	–	0,53	24,20	59,1	0,4	11,25	1,90	–
1Х18Н9Т	0,08	0,45	2,12	19,30	10,0	–	–	–	0,64

Скорость коррозии, как правило, резко уменьшается в течение первых трех часов, а в дальнейшем со временем изменяется незначительно. В целом сплавы никеля показывают более удовлетворительную стойкость, чем хромоникелевые стали и легированная сталь, причем сопротивление коррозии возрастает с увеличением содержания никеля в сплаве. Из испытанных материалов наиболее низкую коррозионную устойчивость имеет

сталь ЭИ-811. Это может быть объяснено тем, что сталь, содержащая около 20% Cr и 4% Ni, должна обладать многофазной структурой. При электрохимическом характере коррозии сплавы, включающие несколько структурных составляющих, в большей степени подвержены разрушению.

Коррозия сталей и сплавов в хлоридных расплавах сопровождается переходом отдельных компонентов металлической фазы в солевую. В частности, отмечается избирательное растворение хрома из твердых растворов «железо–хром–никель» и «никель–хром».

При изучении коррозии ряда сталей и сплавов в расплавленном  $MgCl_2$  (800°C) также отмечалось избирательное растворение хрома. Так, например, анализ поверхностного слоя образца сплава ЭИ-435 после выдержки в расплаве хлорида магния в течение 10 ч показал, что по сравнению с исходным составом сплава содержание хрома в поверхностном слое уменьшилось с 19,8 до 3,7%, а содержание никеля соответственно возросло с 77,2 до 81,4%. При этом изученный сплав имел однофазную аустенитную структуру.

Хромистые стали подвержены сильной коррозии даже в низкотемпературных солевых смесях. В эквимоллярном расплаве  $NaCl-AlCl_3$  (200°C) наибольшей устойчивостью обладают никель и сплавы на его основе.

На коррозионную стойкость в расплавленных хлоридах отрицательно влияет значительное содержание вольфрама в сплавах. Сплавы ВЖ-98 (более 11% W) и ЭИ-703 (5,2% W) показывают наиболее низкую устойчивость против коррозии, особенно при температуре 800°C, по сравнению со всеми испытанными материалами, исключая сталь ЭИ-811.

Систематические исследования процессов коррозии металлов в расплавленных хлоридах, выполненные Смирновым с сотрудниками, показали, что при воздействии на металлы расплавленных галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов катионы расплава восстанавливаются либо до низших степеней окисления, либо до элементарного состояния. Окислительная активность

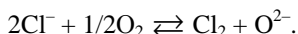


щелочных катионов может несколько усиливаться из-за специфического взаимодействия между анионами соли и катионами корродирующего металла. Так, скорость коррозии металлов в расплавах щелочных хлоридов увеличивается от NaCl к CsCl. Это связывается с тем, что ионы корродирующего металла с анионами хлора образуют комплексные анионы  $[MeX_n]^{m-}$ , более прочные в присутствии ионов  $Cs^+$ , чем  $Na^+$  или  $K^+$ . Убывание скорости коррозии металлов в расплавах в ряду  $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$  связывается с ослаблением окислительной активности их катионов.

В хлоридных расплавах анионы не принимают непосредственного участия в процессах окисления.

Растворимость газов – кислорода, хлора, хлористого водорода – в расплавленных солях относительно невелика. Однако растворы газов-окислителей вызывают значительную коррозию металла, даже если он не имеет непосредственного контакта с газовой фазой.

Хлор может появиться в хлоридных расплавах вследствие взаимодействия кислорода воздуха с ионами хлора:



Константа равновесия этой реакции при температуре 700–900°C очень мала, лежит в пределах от  $10^{-25}$  до  $10^{-20}$  и концентрации хлора в расплаве должны быть очень низкими. Однако в присутствии в солевой фазе таких ионов, как  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ , которые с ионами кислорода образуют малорастворимые оксиды, равновесие реакции будет смещаться в сторону образования хлора.

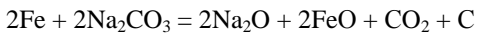
Хлороводород образуется при плавлении хлоридов ряда металлов как продукт их гидролиза. Ионы водорода, появляющиеся в расплаве хлоридов при растворении HCl, весьма энергично окисляют металлы. Ионы водорода в солевые расплавы вносятся также водой из атмосферы, из материала контейнера, в результате недостаточного обезвоживания солей.

В хлоридно-фторидных расплавах скорость коррозии во всех случаях выше, чем в хлоридных. Коррозионная активность

кислородсодержащих анионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  и др.) на фоне хлоридных расплавов существенно зависит от природы корродирующего металла.

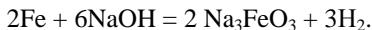
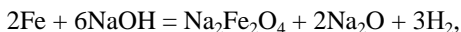
В расплаве  $\text{LiCl-KCl}$  при температуре  $400-600^\circ\text{C}$  из числа указанных в табл. 8.1 конструкционных материалов наибольшей устойчивостью обладает сталь 1X18H9T.

**Хлоридно-карбонатные расплавы.** При производстве сплавов «свинец–натрий–калий» электролизом применяется расплав, содержащий в мас. %:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 43,  $\text{NaCl}$  – 34,  $\text{KCl}$  – 23. Имеющиеся в литературе сведения о коррозии стали-3 и хромово-никелевых сталей относятся к температуре  $650^\circ\text{C}$  и солевой фазе указанного выше состава. Присутствие в расплаве ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  не оказывает какого-либо влияния на коррозионное поведение конструкционных материалов, оно практически такое же, как в чисто хлоридных расплавах. Термодинамические расчеты показывают, что реакция



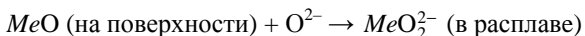
при указанной выше температуре даже с учетом образования газообразного продукта ( $\text{CO}_2$ ) не может получить развития. Появление в солевой фазе  $\text{Na}_2\text{O}$  не сказывается на ее коррозионной активности.

**Гидроксидные расплавы.** Опубликован целый ряд экспериментальных исследований коррозии конструкционных материалов в расплавленном гидроксиде натрия ( $350-600^\circ\text{C}$ ), однако отсутствие в некоторых из них сведений о достаточном обезвоживании исходного расплава практически обесценивает эти работы. Необходимо хотя бы определять температуру плавления  $\text{NaOH}$ , которая у тщательно обезвоженного и не содержащего карбонатов гидроксида натрия должна лежать в пределах  $318-323^\circ\text{C}$ . При погружении железа в гидроксидный расплав его поверхность покрывается черно-бурым слоем оксидов. Протекающие при этом процессы можно описать следующими реакциями:



Эксперименты проводили при 500 °С, объектом исследования служило железо с минимальным содержанием углерода. На скорость коррозии оказывает влияние внешняя атмосфера. Замена азота на кислород значительно увеличивает скорость коррозии.

В обезвоженном гидроксидном расплаве железные и никелевые электроды пассивируются, образующиеся оксидные пленки в той или иной мере защищают металл от растворения. В стационарных условиях скорость растворения таких пленок по реакции типа



соответствует скорости коррозии металла и зависит от содержания в расплаве ионов  $\text{O}^{2-}$ . Коррозия в расплавах КОН выше, чем в расплавах NaOH. Алюминий в обезвоженных гидроксидных расплавах практически не корродирует.

***Влияние растворенной воды на процессы коррозии в расплавленных средах.*** Вода хорошо растворяется во многих расплавленных средах и, по мнению ряда исследователей, является важнейшей причиной коррозии металлов. В одной из работ было показано, что количество железа, растворенного в расплавленных хлоридах, эквивалентно выделившемуся в процессе коррозии кислороду. В смесях расплавленных хлоридов скорость коррозии железа нарастает в следующей последовательности:  $\text{BaCl}_2\text{--KCl} \rightarrow \text{NaCl--KCl} \rightarrow \text{CaCl}_2\text{--NaCl} \rightarrow \text{MgCl}_2\text{--KCl} \rightarrow \text{LiCl--KCl}$ . В этой же последовательности возрастает гигроскопичность солей в твердом состоянии и их способность удерживать растворенную воду в расплавах. После удаления из расплавленных солей соединений, содержащих ионы водорода, магнием или длительной обработки смесей в вакууме удавалось почти полностью прекратить процесс коррозии железа.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

### **1. ХРОНОЛОГИЯ СОБЫТИЙ В РАЗВИТИИ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ В РОССИИ**

В хронологии представлены сведения об ученых и событиях, связанных с развитием теоретической и прикладной электрохимии расплавленных солей в России. Мы включили также некоторые сведения о событиях мирового значения XIX в.

**1800 г.** Итальянский физик и изобретатель А. Вольта (1745–1817), основываясь на работах своего соотечественника физиолога Л. Гальвани (1737–1798) об электрических явлениях («гальванизме»), создал первый химический источник тока (вольтов столб).

**1803 г.** Российский профессор физики В. В. Петров (1761–1834, академик Императорской Академии наук с 1815 г.) в Петербургской медико-хирургической академии построил самый мощный по тому времени источник тока на основе системы «медь–цинк» и проводил различные опыты по электролизу. Впервые наблюдал «электрическую дугу».

**1807 г.** Английский химик и физик Г. Дэви (1778–1829) впервые путем электролиза выделил натрий и калий.

**1808 г.** Продолжая опыты по электролизу различных соединений, Дэви впервые получил барий и кальций.

**1830–1834 гг.** Ученик Г. Дэви М. Фарадей (1791–1867) впервые получил магний электролизом расплавленного хлорида магния, он сформулировал законы электрохимического разложения (электролиза), ввел в научный оборот такие термины, как «электролиты», «электроды», «аноды», «катоды», «анионы», «катионы», «ионы».

**1838 г.** Живший в России физик и электротехник Б. С. Якоби (1801–1874, академик Императорской Академии наук с 1847 г.) открыл гальванопластику. В медно-цинковом элементе предложил заменить серную кислоту около цинкового электрода на раствор хлорида аммония.

**1856 г.** Французский химик Сент-Клер Деви́ль (1818–1881) реализовал в промышленных масштабах способ получения алюминия путем взаимодействия натрия с расплавом  $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$ .

**1886 г.** П. Эру (1863–1914) во Франции и Ч. Холл (1863–1914) в США независимо друг от друга предложили способ получения алюминия электролизом криолитоглиноземных расплавов.

**1888 г.** В Швейцарии и США началось промышленное производство алюминия электролизом криолитоглиноземных расплавов.

**1888 г.** Уроженец Австрии К. Байер (1847–1904), работавший в конце XIX в. на Тентелевском химическом заводе в Санкт-Петербурге, предложил способ получения глинозема из бокситов.

**1895–1899 гг.** В Германии и Англии происходило освоение промышленного способа получения магния электролизом расплавленных солей с электролитом различного состава. Сырьем служил карналлит.

**1902 г.** 3 октября 1902 г. начались занятия в построенном по инициативе министра финансов С. Ю. Витте (1849–1915) Санкт-Петербургском политехническом институте. В состав Металлургического отделения входил электрохимический подотдел, где впервые в России началась подготовка инженеров-электрохимиков. Теоретическую электрохимию преподавал профессор В. А. Кистяковский (1865–1952, с 1919 г. академик украинской Академии наук, с 1929 г. – академик АН СССР). Прикладную электрохимию преподавал профессор П. П. Федотьев (1864–1934, с 1933 г. – член-корр. АН СССР).

**1906 г.** В Санкт-Петербургском электротехническом институте по инициативе профессоров А. А. Кракау (1855–1909) и Н. А. Пушина (1875–1947) создано электрохимическое отделение, которое готовило инженеров-электрохимиков до 1930 г.

**1912 г.** П. П. Федотьев и его ученик В. П. Ильинский (1885–1964) опубликовали «Экспериментальное исследование по электрометаллургии алюминия», в котором представлены результаты изучения всех явлений, сопутствующих процессу электролиза криолито-глиноземных расплавов. Это исследование получило мировую известность и послужило началом работы П. П. Федотьева и его научной школы в области электрометаллургии легких металлов.

**1913 г.** Н. А. Пушиным и А. В. Бесковым в лаборатории Петербургского электротехнического института изучены равновесия в целом ряде бинарных систем, составленных из фторидов. В частности, подробно исследована система  $\text{NaF-AlF}_3$ . Впервые установлено образование литиевого и калиевого криолитов.

**1914 г.** Н. А. Пушин с сотрудниками впервые получил алюминий путем электролиза криолитоглиноземных расплавов полностью из отечественного сырья. Глинозем был получен из уральского минерала соймонита.

**1915 г.** П. П. Федотьев и его ученик Н. Н. Воронин (1892–1956) в Политехническом институте изучили условия получения магния электролизом хлоридных расплавов.

В том же году в Петроградском электротехническом институте проводились лабораторные опыты по электролитическому получению магния из карналлита П. Ф. Антипиным (1890–1960, член-корреспондент АН СССР с 1939 г.) и И. В. Гребенщиковым (1887–1953, академик АН СССР с 1932 г.) под руководством профессора Н. А. Пушина. В результате длительных опытов при силе тока 20–120 А были определены технологические условия ведения процесса.

**1916–1917 гг.** П. П. Федотьевым организовано в Петрограде в мастерских при Военно-химическом комитете производство магния в необходимых для военных нужд количествах электролизом хлоридных расплавов.

**1916 г.** В районе г. Тихвина (ныне – Ленинградская область) впервые в России открыто месторождение бокситов. Полное геологическое обследование месторождения профессором С. Ф. Малявкиным было начато в 1922 г. Было установлено, что месторождение имеет промышленное значение и может обеспечить ближайшую потребность страны в сырье для алюминиевой промышленности. Отмечалась невысокая стоимость добычи бокситов, но по содержанию главной примеси – кремнезема (в среднем 18%  $\text{SiO}_2$ ) – бокситы относились к числу низкосортных и требовали необходимых исследований для выбора оптимальной схемы извлечения глинозема.

**1919 г.** В Петроградском политехническом институте был создан химический факультет, что позволило расширить подготовку инженеров-электрохимиков (существовал до 1930 г.).

**1925 г.** Состоялось Первое всесоюзное совещание по цветным металлам. Центральная проблема – организация производства алюминия в СССР. Академик Н. С. Курнаков (1860–1941) с группой сотрудников представили доклад «Об использовании тихвинских бокситов для получения алюминия».

**1925 г., октябрь.** Известный геолог профессор П. И. Преображенский (1874–1844) в ходе геологических исследований открыл крупнейшее Верхнекамское месторождение калийных и магниевых солей.

**1929 г., март–июнь.** На заводе «Красный Выборжец» в Ленинграде под руководством профессора П. П. Федотьева при участии выпускников Политехнического института Н. П. Федотьева (1897–1969) и Ю. В. Баймакова (1894–1980) было организовано опытное производство алюминия электролизом криолитоглиноземных расплавов. Глинозем был получен из тихвинских бокситов, криолит и угольные материалы также были отечественного производства.

**1929 г., сентябрь.** Правительство СССР определило масштабы и сроки сооружения первых предприятий алюминиевой промышленности – завода на базе Волховской ГЭС, вступившей в строй в 1926 г., и более крупного завода на базе строящейся Днепровской ГЭС. В обоих случаях сырьем служили тихвинские бокситы.

**1932 г., май.** Получена первая партия алюминия на Волховском алюминиевом заводе.

**1932 г., июль.** Пущена первая очередь электролизеров на Днепровском алюминиевом заводе.

**1933 г.** Под руководством П. П. Федотьева развернуты широко-масштабные исследования по производству магния из расплавленного карналлита Верхнекамского месторождения. Одновременно научные исследования в этой области велись в г. Свердловске при участии И. Г. Щербакова (1891–1953), С. В. Карпачева (1906–1987, член-корреспондент с 1970 г.), А. Г. Стромбергга (1910–2004).

**1935 г., декабрь.** Состоялся пуск Днепровского магниевого завода, сырьем для которого служил бишофит, получаемый из рапы Сакского озера в Крыму.

**1935 г.** Опубликована монография П. П. Федотьева «Электролиз в металлургии» (Л.: ОНТИ Химтеорет, 1935. – 372 с.).

**1936 г., март.** Вступил в строй Соликамский магниевый завод, сырьем для которого служил карналлит Верхне-Камского месторождения.

**1937 г.** Опубликована монография «Электрохимия расплавленных солей. Часть 1 теоретическая» (Л.: ОНТИ НКТП, 1937. – 399 с.). Авторский коллектив возглавил профессор П. Ф. Антипин. Это была первая фундаментальная монография по электрохимии расплавленных солей на русском языке.

**1943 г.** Пущен Березниковский магниевый завод, сырьем служил карналлит Верхнекамского месторождения.

**1946–1950 гг.** В связи с потребностями атомного проекта в СССР созданы производства лития, бериллия, кальция, циркония и других редких металлов с применением электролиза расплавленных солей.

**1957 г.** В Ленинграде состоялась Конференция по электрометаллургии легких металлов. Обсуждался широкий круг вопросов, связанных с электрохимией расплавленных солей. К тому времени в связи с потребностями новых отраслей техники электролиз расплавленных солей, кроме алюминия, магния и натрия, применялся также при производстве циркония, лития, кальция, бериллия, сплава «свинец–натрий–калий». Проводились широкомасштабные исследования, направленные на получение электролизом расплавленных солей титана и ряда других редких металлов.

**1958 г., январь.** Постановлением Президиума АН СССР в Свердловске (ныне – Екатеринбург) был создан Институт электрохимии. Вся основная тематика Института была связана с электрохимией расплавленных солей. С февраля 1992 г. – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН.

**1960 г.** В Свердловске состоялось Первое всесоюзное совещание по физической химии расплавленных солей и шлаков. В дальнейшем совещания проводились регулярно каждые три-четыре года.

**1966 г.** В г. Березники (Пермский край) состоялось Всесоюзное отраслевое совещание по производству натрия. Разработан промышленный электролизер БГК-30 (на силу тока 30 кА) для производства натрия электролизом хлоридных расплавов с твердым катодом.

**1973 г.** Опубликовано монография М. В. Смирнова «Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах» (М.: Наука, 1973. 247 с.), не имеющая аналогов в мировой литературе. М. В. Смирнов (1918–1993), доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, основатель крупнейшей научной школы, организатор и первый директор Института электрохимии АН СССР.

**1976 г.** Опубликовано уникальная монография А. Н. Барабошкина «Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей» (М.: Наука, 1976. 279 с.).

**1979 г.** На Березниковском содовом заводе освоено производство натрия реакторной чистоты для Белоярской АЭС.

**1987 г.** Директор Института высокотемпературной электрохимии А. Н. Барабошкин (1925–1995) избран действительным членом АН СССР.

**1987 г.** Начал издаваться специализированный журнал «Расплавы» (издатель – Академия наук СССР).

**1988 г.** Группе сотрудников Института высокотемпературной электрохимии во главе с М. В. Смирновым и А. Н. Барабошкиным присуждена Государственная премия в области науки и техники за исследования в области физической химии и электрохимии расплавленных солей.

**1994 г.** По состоянию на конец 1994 г. в России функционировали 11 заводов различной мощности по производству алюминия электролизом расплавленных солей (мощность завода в тыс. т алюминия в год по состоянию на то время): Братский (814), Красноярский (749), Саянский (325), Иркутский (251), Волгоградский (141), Богословский (153), Уральский (67), Надвоицкий (72), Кандалакшский (68), Волховский (20). По данным: «Алюминиевая промышленность» России в рыночных условиях / В. Н. Соколов, М. А. Ягольницер, Е. В. Зандер и [др.]; под ред. В. В. Кулешова. — Новосибирск, 1997. — 152 с.



## 2. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

В список включены опубликованные после 1990 г. монографии и обзоры, касающиеся различных разделов электрохимии расплавленных солей и технологии электрохимических производств с участием ионных расплавов.

### Монографии

*Илющенко Н. Г.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах / Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. — М.: Наука, 1991. — 176 с.

*Козин Л. Ф.* Физико-химия и металлургия высокочистого свинца / Л. Ф. Козин, А. Г. Морачевский. — М.: Металлургия, 1991. — 432 с.

*Некрасов В. Н.* Физическая химия растворов газов в галогенидных расплавах. — М.: Наука, 1992. — 216 с.

*Морачевский А. Г.* Натрий. Свойства, производство, применение / А. Г. Морачевский и [др.]; под ред. А. Г. Морачевского. — СПб.: Химия, 1992. — 312 с.

*Ивановский Л. Е.* Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов / Л. Е. Ивановский, В. А. Хохлов, Г. Ф. Казанцев. — М.: Наука, 1993. — 250 с.

*Лебедев В. А.* Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. — Челябинск: Металлургия, 1993. — 232 с.

*Степанов В. П.* Межфазные явления в ионных солевых расплавах. — Екатеринбург: УИФ «Наука», 1993. — 317 с.

*Морачевский А. Г.* Электрохимия свинца в ионных расплавах / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, А. И. Демидов. — СПб.: Химия, 1994. — 152 с.

*Попель С. И.* Поверхностные явления в расплавах. — М.: Металлургия, 1994. — 432 с.

*Морачевский А. Г.* Калий. Свойства, производство, применение / А. Г. Морачевский, И. Н. Белоглазов, Б. А. Касымбеков. — М. : Издат. дом «Руда и металлы», 2000. — 192 с.

*Чернов Я. Б.* Борирование сталей в ионных расплавах / Я. Б. Чернов, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. — Екатеринбург : УрО РАН, 2001. — 224 с.

*Моисеев Г. К.* Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов / Г. К. Моисеев [и др.]. — Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2002. — 165 с.

*Барбин Н. М.* Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах / Н. М. Барбин, Г. Ф. Казанцев, Н. А. Ватолин. — Екатеринбург : УрО РАН, 2002. — 200 с.

*Щеголев В. И.* Электролитическое получение магния / В. И. Щеголев, О. А. Лебедев. — М. : Издат. дом «Руда и металлы», 2002. — 368 с.

*Казанцев Г. Ф.* Переработка лома и отходов цветных металлов в ионных расплавах / Г. Ф. Казанцев [и др.]. — Екатеринбург : УрО РАН, 2005. — 211 с.

*Минченко В. И.* Ионные расплавы: упругие и калорические свойства / В. И. Минченко, В. П. Степанов. — Екатеринбург : УрО РАН, 2008. — 386 с.

*Морачевский А. Г.* Физико-химия рециклинга свинца. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. — 270 с.

*Ракипов Д. Ф.* Физико-химические основы и технология переплава алюминиевого лома и сплавов в среде расплавленных хлоридов // Д. Ф. Ракипов, Н. М. Барбин, В. П. Жуков. — Екатеринбург : Издат. дом «ИздатНаукаСервис», 2009. — 193 с.

*Морачевский А. Г.* Профессор Павел Павлович Федотьев и его научная школа. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. — 89 с.

*Степанов В. П.* Основные вопросы электрохимии расплавленных солей. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2012. — 292 с.

*Зайков Ю. П.* Высокотемпературная электрохимия кальция / Ю. П. Зайков, Н. И. Шуров, А. В. Суздальцев. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 200 с.

## Обзорные работы

*Лебедев В. А.* Электрохимическое разделение и соосаждение щелочных металлов в расплавленных галогенидах / В. А. Лебедев, А. Г. Морачевский // Журн. прикл. химии. — 1990. — Т. 63. — № 11. — С. 2401–2418.

*Иванов А. С.* Литий-борные сплавы: физико-химические свойства и применение в расплавленных солях / А. С. Иванов, М. А. Волгин // Расплавы. — 1992. — № 2. — С. 3–10.

*Морачевский А. Г.* Физико-химические, структурные и технологические исследования жидких сплавов калия со свинцом // Журн. прикл. химии. — 1992. — Т. 65. — № 6. — С. 1201–1218.

*Морачевский А. Г.* Применение электрохимических методов в технологии производства вторичного свинца / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, А. И. Демидов // Журн. прикл. химии. — 1993. — Т. 66. — № 1. — С. 3–16.

*Барбин Н. М.* Ионные расплавы как среды для чистых технологических процессов переработки отходов цветных металлов / Н. М. Барбин, Г. Ф. Казанцев, Л. Е. Ивановский // Химия в интересах устойчивого развития. — 1993. — Т. 1. — С. 227–233.

*Барбошкин А. Н.* Электродные процессы в расплавах с частично электронной проводимостью // Расплавы. — 1993. — № 4. — С. 14–20.

*Шаповал В. И.* Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов / В. И. Шаповал [и др.] // Успехи химии. — 1995. — Т. 64. — № 2. — С. 133–141.

*Морачевский А. Г.* Сплавы лития с алюминием: термодинамические свойства и электрохимическое поведение в расплавленных солях // Журн. прикл. химии. — 1996. — Т. 69. — № 4. — С. 529–546.

*Морачевский А. Г.* Физико-химические и электрохимические исследования системы «натрий–сера» в расплавленном состоянии // Журн. прикл. химии. — 1996. — Т. 69. — № 9. — С. 1409–1426.

*Мальшиев В. В.* Электрохимический синтез силицидов молибдена, вольфрама, титана и циркония в дисперсном состоянии // В. В. Мальшиев, Н. Н. Ускова, В. И. Шаповал // Порошковая металлургия. — 1996. — № 5–6. — С. 66–69.

Поляков Е. Г. Ниобий в расплавленных солях: состояние в расплавах и электрохимическое поведение // Журн. прикл. химии. — 1998. — Т. 71. — № 2. — С. 181–193.

Морачевский А. Г. Применение ионных расплавов в технологии переработки вторичного свинецсодержащего сырья // Журн. прикл. химии. — 1999. — Т. 72. — № 1. — С. 3–10.

Морачевский А. Г. Физико-химические и электрохимические исследования серно-натриевых аккумуляторов // Научно-технич. ведомости СПбГТУ. — 1999. — № 2. — С. 30–36.

Зарубицкий О. Г. Нетривиальные приемы электролиза ионных расплавов // Укр. химич. журн. — 2000. — Т. 66. — № 5. — С. 5–13.

Малышев В. В. Электрометаллургия вольфрама в ионных расплавах / В. В. Малышев [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2000. — № 4. — С. 13–25.

Смоленский В. В. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // В. В. Смоленский, В. Е. Комаров, В. К. Афоничкин // Расплавы. — 2000. — № 4. — С. 13–25.

Шаповал В. И. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах / В. И. Шаповал, В. А. Соловьев, В. В. Малышев // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 2. — С. 182–199.

Морачевский А. Г. 70 лет алюминиевой промышленности России // Журн. прикл. химии. — 2002. — Т. 75. — № 5. — С. 873–877.

Морачевский А. Г. Вклад ученых Санкт-Петербурга в становление и развитие высокотемпературных электрохимических производств // Цветные металлы. — 2003. — № 7. — С. 23–27.

Хохлов В. А. О классификации расплавленных солевых электролитов // Расплавы. — 2008. — № 6. — С. 19–31.

Хохлов В. А. Высокотемпературная электрохимия: технологии XXI века // В. А. Хохлов, Ю. П. Зайков, Ю. Н. Булатова // Вестник Уральского отделения Российской академии наук. Наука. Общество. Человек. — 2008. — Т. 23. — № 1. — С. 15.

Магомедова Г. А. Ионные расплавы: структура, свойства, применение / Г. А. Магомедова, Б. Ю. Гаматаева, А. М. Гасаналиев // Изв.

Дагестанского гос. педагогического ун-та. Естественные и точные науки. — 2009. — № 1. — С. 18–26.

*Омельчук А. А.* Электрохимическое рафинирование тяжелых цветных металлов в расплавленных электролитах // Электрохимия. — 2010. — Т. 46. — № 6. — С. 723–734.

*Гаркушин И. К.* Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем // И. К. Гаркушин [и др.] // Журн. неорганической химии. — 2015. — Т. 60. — № 3. — С. 374–391.

*Морачевский А. Г.* Сплавы системы «литий-сурьма»: фазовая диаграмма, термодинамические свойства, электрохимическое поведение в расплавленных и неводных электролитах, применение в литий-ионных аккумуляторах // Журн. прикл. химии. — 2015. — Т. 88. — № 11. — С. 1521–1533.

*Морачевский А. Г.* Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока / А. Г. Морачевский, А. А. Попович, А. И. Демидов // Научно-технич. ведомости СПбГПУ. — 2016. — № 1 (238). — С. 65–79.

*Андрей Георгиевич МОРАЧЕВСКИЙ,  
Елена Германовна ФИРСОВА*

## **ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ**

**Учебное пособие**

Зав. редакцией естественнонаучной литературы  
*М. В. Рудкевич*  
Выпускающие *Т. А. Кошелева, С. Ю. Гаганов*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 22.02.17.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 9,24. Тираж 100 экз.

Заказ № 120-17.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в ПАО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.