

УДК 546.311:544.344-145.55

Федотова Наталья Николаевна, Маликова Ирина Валерьевна,
Самсонова Ольга Евгеньевна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСТВОРИМОСТЬ РАСТВОРОВ ПАРОВ ВОДЫ И АММИАКА В РАСПЛАВЛЕННЫХ НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

На основании собственных экспериментальных данных по растворимости паров воды и аммиака в расплавленных нитратах щелочных металлов в статье приведены систематические расчеты термодинамических характеристик образования растворов полярных газов в расплавленных нитратах.

Ключевые слова: растворимость, расплавленные нитраты, растворы газов в расплавах

Natalia Fedotova, Irina Malikova, Olga Samsonova
**THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS AND SOLUBILITY
SOLUTIONS WATER VAPOR AND AMMONIA IN THE MOLTEN NITRATES
OF ALKALI METALS**

Based on own experimental data on the solubility of water vapor and ammonia in the molten nitrates of alkali metals carried out systematic calculations of the thermodynamic characteristics of formation fluids of polar gases in molten nitrates.

Key words: solubility, molten nitrates, solutions of gases in melts

Интересным объектом для исследования являются растворы полярных газов (в частности, пары воды и аммиака) в расплавах нитратов, так как они находят широкое применение в науке и практике. Однако отсутствие количественной теории таких растворов заставляет обратиться в первую очередь к выявлению эмпирических зависимостей различных свойств от внешних условий и создания теоретических предпосылок для их непротиворечивой физико-химической интерпретации. Особую ценность представляют исследования, которые позволяют осветить новые грани явлений гидратации и сольватации ионов в столь специфичных растворах и рассмотреть весь комплекс проблем: от разбавленных растворов солей в воде до их расплавов, содержащих растворенную воду.

В настоящее время на основании изучения различными методами бинарных систем «соль – вода» в широком концентрационном и температурном интервалах [1] удалось установить, что возникающая, как правило¹, упорядоченная структура раствора по отношению к исходному растворителю, вызывается эффективным взаимодействием ионов с молекулами воды. Причем в зависимости от природы иона, структуры растворителя и образующегося раствора, температуры, давления и т. д. могут реализоваться как электростатические ион-дипольные взаимодействия, так и взаимодействия, характеризующиеся перераспределением электронной плотности между партнерами. На существенную роль последнего фактора указывают, например, протекающие в ионных кристаллах и расплавах в присутствии паров воды реакции гидролиза [3, 4].

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 4, позволяет легко убедиться, насколько велик их разброс, что, естественно, не позволяет выявить особенности процесса растворения полярных газов и гидратации (сольватации) ионов, а следовательно, подтверждается актуальность получения новых систематических результатов по растворимости и термодинамическим характеристикам образования таких растворов в расплавленных нитратах.

Поскольку нитраты щелочных металлов подвержены термическому разложению с выделением в газовую фазу кислорода, а при повышенных температурах и парциальных давлениях паров воды возможен гидролиз солей, по крайней мере, нитрата лития, то мы нашли целесообразным использовать для определения концентрации влаги в расплавах метод вытеснения инертным газом.

¹ При обычных температурах исключение составляют отрицательно гидратирующиеся ионы (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- и др.).

Опыты проводили при давлениях паров воды в области выполнения закона Генри. Полученные экспериментальные данные, выраженные в виде коэффициентов Оствальда, и температурные зависимости стандартных термодинамических функций образования растворов паров H_2O приведены в табл. 1. Для расчета их температурной зависимости использовали уравнения, где производные $\partial \ln k_0 / \partial T$ находили из графиков (рис. 2). Хотя в работе [2], в которой определялась растворимость H_2O в расплаве $0,55 \text{ KNO}_3 - 0,45 \text{ NaNO}_2$ (мольные доли) была обнаружена слабая экспоненциальная зависимость $\ln k_0$ от $1/T$, в наших опытах удовлетворительно соблюдается обычное линейное соотношение (рис. 1). Поэтому результаты были обобщены и приведены усредненные значения энтальпий ΔH_{pc}^0 и энтропий ΔS_{pc} растворения для исследованного температурного интервала (табл. 2).

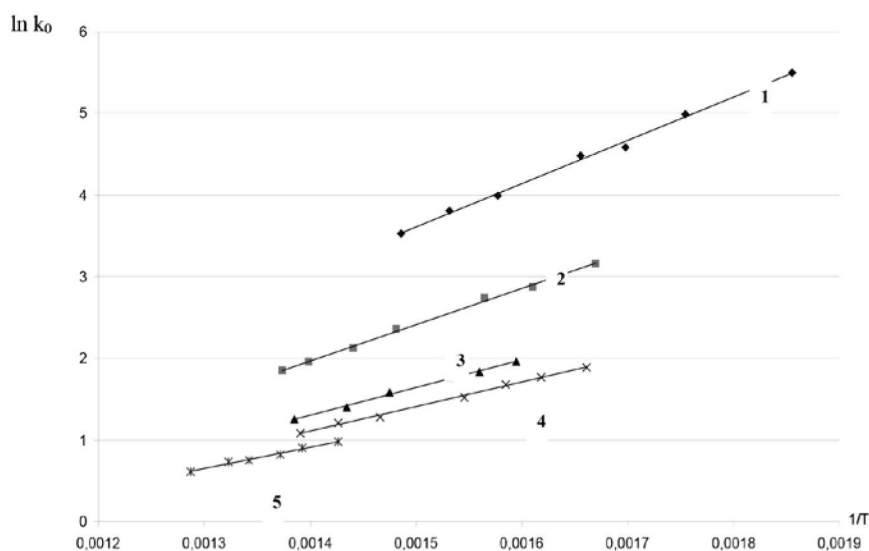


Рис. 1. Зависимость растворимости (коэффициентов Оствальда k_0) паров H_2O от обратной температуры в расплавленных нитратах щелочных металлов:
1 – LiNO_3 , 2 – NaNO_3 , 3 – KNO_3 , 4 – RbNO_3 , 5 – CsNO_3

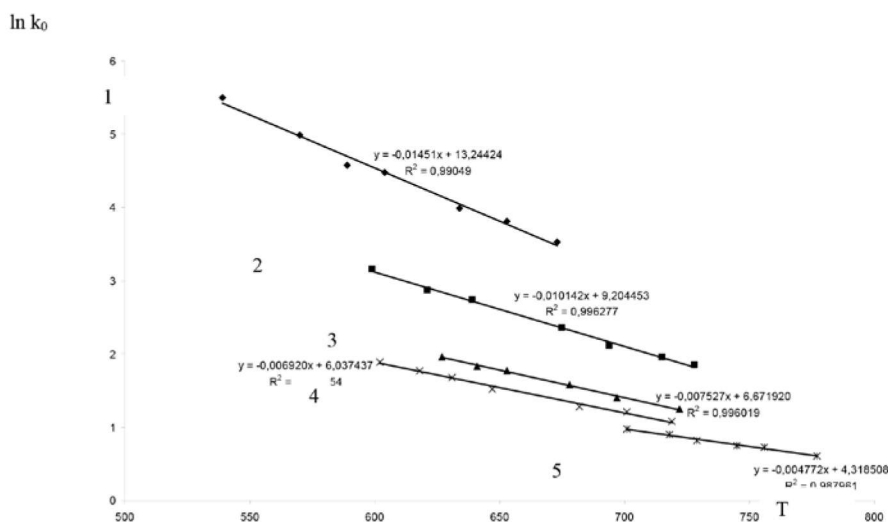


Рис. 2. Зависимость коэффициентов Оствальда от температуры для расчета функций $\Delta H_{pc}^0 = f(T)$ для паров воды:
1 – LiNO_3 , 2 – NaNO_3 , 3 – KNO_3 , 4 – RbNO_3 , 5 – CsNO_3 .

Таблица 1

**Растворимость (k_0) и значения стандартных термодинамических функций
растворения паров воды при различных температурах
в расплавленных нитратах щелочных металлов**

T, K	k_0	$-\Delta G_{pc}^o$, кДж/моль	$-\Delta H_{pc}^o$, кДж/моль	$-\Delta S_{pc}^o$, Дж/(моль·К)
LiNO₃				
539	244,7	24,65	35,8	20,7
570	146,9	23,65	40,0	28,7
589	97,5	22,43	42,7	34,4
604	88,2	22,50	45,0	37,2
634	54,0	21,03	49,5	44,9
654	45,2	20,68	52,5	48,7
673	34,5	19,81	55,8	53,5
NaNO₃				
539	23,57	15,74	31,4	26,1
621	17,64	14,82	33,7	30,4
639	15,49	14,56	35,7	33,1
675	10,59	13,24	39,9	39,5
694	8,33	12,23	42,2	43,2
715	7,10	11,65	44,8	46,4
728	6,36	11,20	46,4	48,4
KNO₃				
627	7,10	10,22	25,9	25,0
641	6,23	9,75	27,1	27,1
653	5,87	9,61	28,1	28,3
678	4,85	8,91	30,3	31,5
697	4,06	8,11	32,0	34,3
722	3,49	7,50	34,4	37,2
RbNO₃				
602	6,62	9,46	22,0	20,9
618	6,23	9,09	23,2	22,8
631	5,36	8,81	24,2	24,4
647	4,57	8,18	25,5	26,8
682	3,60	7,26	28,3	30,9
701	3,35	7,05	29,9	32,6
719	2,94	6,45	31,5	34,9
CsNO₃				
701	2,66	5,71	21,2	22,1
718	2,46	5,37	22,2	23,4
729	2,27	4,97	22,9	24,6
745	2,12	4,64	24,0	26,0
756	2,08	4,59	24,7	26,6
777	1,84	3,94	26,1	28,5

Таблица 2

**Уравнения $\ln k_0$ от $1/T$ для описания экспериментальных данных
и термодинамических характеристик образования растворов паров воды
в расплавленных нитратах щелочных металлов**

Соль	Уравнение	$-\Delta \bar{H}_{pc}^o$, кДж/моль	$-\Delta S_{pc}^o$, Дж/(моль·К)	Интервал тем-р, ΔТ
LiNO ₃	$\ln k_0 = -4,3438 + \frac{5302,7}{T}$	$44,1 \pm 1,20$	$36,1 \pm 2,05$	539–673

Соль	Уравнение	$-\Delta\bar{H}_{pc}^o$, кДж/моль	$-\Delta S_{pc}^o$, Дж/(моль·К)	Интервал тем-р, ΔT
NaNO ₃	$\ln k_o = -4,2441 + \frac{4437,5}{T}$	$36,9 \pm 0,90$	$35,3 \pm 1,36$	599–728
KNO ₃	$\ln k_o = -3,4631 + \frac{3403,7}{T}$	$28,3 \pm 0,96$	$28,8 \pm 1,43$	627–722
RbNO ₃	$\ln k_o = -3,1054 + \frac{3008,2}{T}$	$25,0 \pm 0,70$	$25,8 \pm 1,07$	602–719
CsNO ₃	$\ln k_o = -2,7313 + \frac{2600,7}{T}$	$21,6 \pm 1,12$	$22,7 \pm 1,53$	701–777

При этом найденные значения величин растворимости весьма удовлетворительно совпадают для KNO₃ [5] и отличаются в 1,3–1,5 раза для LiNO₃ и NaNO₃ других авторов [4,5].

Анализ изменений k_o от природы соли и температуры позволяет отметить коренные различия от соответствующих величин неполярных газов (табл. 1). Если у изученных ранее газов растворимость с повышением температуры возрастала, то в случае H₂O она существенно уменьшается, имея при этом на 2–3 порядка большую величину. Можно констатировать, что для расплавленных нитратов щелочных металлов в широкой области температур сольватационные эффекты значительно превышают энергетические затраты на образование полости ($\Delta G_{pc}^o < 0$). Кроме того, в ряду газов He – CO₂ растворимость увеличивалась при переходе от NaNO₃ к CsNO₃, следуя уменьшению поверхностного натяжения, но для растворов H₂O наблюдается противоположная тенденция: NaNO₃ > CsNO₃. Такой характер зависимости непосредственно отражает преобладающую роль ион – дипольных взаимодействий.

Для того чтобы с единых позиций обсудить всю совокупность выявленных закономерностей, рассчитаем термодинамические вклады, характеризующие структурные изменения раствора (табл. 4).

Вначале рассмотрим термодинамические характеристики образования газогидратов [6] (табл. 3).

Из указанной таблицы вытекает, что в газовой фазе даже при 700 К образование газогидратов вполне возможно для катионов Li⁺ – Rb⁺, но Cs⁺ газогидраты уже не образует. Еще более ярко эффект взаимодействия воды проявляется в расплавленных нитратах, когда по сравнению с газовой фазой свободная энергия Гиббса гидратации ΔG_c возрастает в ряду NaNO₃ > CsNO₃ (табл. 4) и особенно сильно у ионов с малой плотностью поверхностного заряда (K⁺, Rb⁺, Cs⁺).

Таблица 3

**Термодинамические характеристики образования газогидратов ионов
с молекулой воды [185]**

$Me+(r)+H_2O(r) \rightarrow Me+(H_2O)(r)$						$NO_{3-(r)}+H_2O_{(r)} \rightarrow NO_{3-(r)} \cdot \cdot H_2O_{(r)}$
Параметр \ Ион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	
$-\Delta H^o$, кДж/моль	142,2	100,4	74,9	66,5	57,3	51,9
$-\Delta S^o$, Дж/(моль·К)	96,2	95,0	90,4	88,7	81,2	79,9
$-\Delta G^o$, кДж/моль	106,7	73,6	47,7	40,2	33,3	28,1
$-\Delta G_{700}^{o298}$, кДж/моль*	74,9	33,9	11,6	2,1	–	–

* Эти значения вычислены без учета теплоемкости образовавшихся ассоциатов.

Таблица 4

Результаты расчета энергии образования полости (ΔG_n , кДж/моль) и энергии сольватации (ΔG_c , кДж/моль), включая их энтальпийные и энтропийные составляющие для растворов паров воды в расплавленных нитратах щелочных металлов в приближении смеси ионов разных размеров

T, K	ΔG_n	ΔH_n , кДж/моль	$-\Delta S_n$, Дж/(моль·К)	$-\Delta G_c$	$-\Delta \bar{H}_c$, кДж/моль	$-\Delta \bar{S}_c$, Дж/(моль·К)
$\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 0,275 \text{ нм}$						
LiNO₃						
527	25,74	9,28	31,23	50,81	70,61	37,57
700	25,48	11,09	20,56	44,31		
Из значений ΔG_n :		26,53	+1,50			
NaNO₃						
583	27,32	13,02	24,53	43,64	67,66	41,20
700	26,63	14,37	17,51	38,82		
Из значений ΔG_n :		30,76	+5,90			
KNO₃						
610	26,02	13,14	21,11	36,75	56,68	32,67
700	25,67	14,31	16,23	33,81		
Из значений ΔG_n :		28,39	+3,89			
RbNO₃						
589	24,41	12,02	21,03	34,21	53,63	32,97
700	23,61	13,05	15,08	30,55		
Из значений ΔG_n :		28,66	+7,21			
CsNO₃						
687	23,25	12,98	14,95	29,25	27,24	31,9
700	23,08	13,04	14,34	28,79		
750	22,67	13,44	12,31	51,16		
Из значений ΔG_n :		29,58	+9,21			

Относительно энергии связи молекул воды с расплавами можно утверждать, что ее взаимодействие с катионами щелочных металлов практически полностью обусловлено электростатическим вкладом, в то время как с анионами – посредством водородной связи [7]. Тем не менее в работе Турнбулла [8], где исследованы ИК-спектры и спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) молекул воды при 150 °С в расплаве 55,5 KNO₃ – 44,5 NaNO₂ (вес. %), наличие Н-связи отвергается и указывается на сильное комплексообразование катионов и анионов с молекулами воды. Оценки энергии взаимодействия NO₃ – H₂O, выполненные для водных растворов и кристаллогидратов при комнатных температурах [7], дают величину порядка 9–10 кДж/моль, характерную для водородной связи.

Далее проследим за изменением основных термодинамических характеристик образования растворов (ΔG_{pc}^0 , ΔG_n , ΔG_c), (ΔH_{pc}^0 , ΔH_n , ΔH_c), (ΔS_{pc}^0 , ΔS_n , ΔS_c) в зависимости от обратного радиуса катиона (рис. 3). Вначале отметим, что в газовой фазе при 700 К значения $\Delta G_{(r)}$ и $\Delta H_{(r)}$ взаимодействия «ион – вода» линейно уменьшаются по абсолютной величине с ростом радиуса катиона (рис. 4). Что же касается $\Delta S_{(r)}$, то ее изменения следуют в таком порядке LiNO₃ ~ NaNO₃ > KNO₃ > RbNO₃ > CsNO₃ (по абсолютной величине) (рис. 4), в то время как в расплавах зависимость ΔG_{pc}^0 от $1/r_k$ строго линейна, а ΔH_{pc}^0 и ΔS_{pc}^0 слабо уменьшаются при переходе от LiNO₃ к NaNO₃ и более резко при переходе к расплавам KNO₃ – RbNO₃ – CsNO₃ (рис. 3).

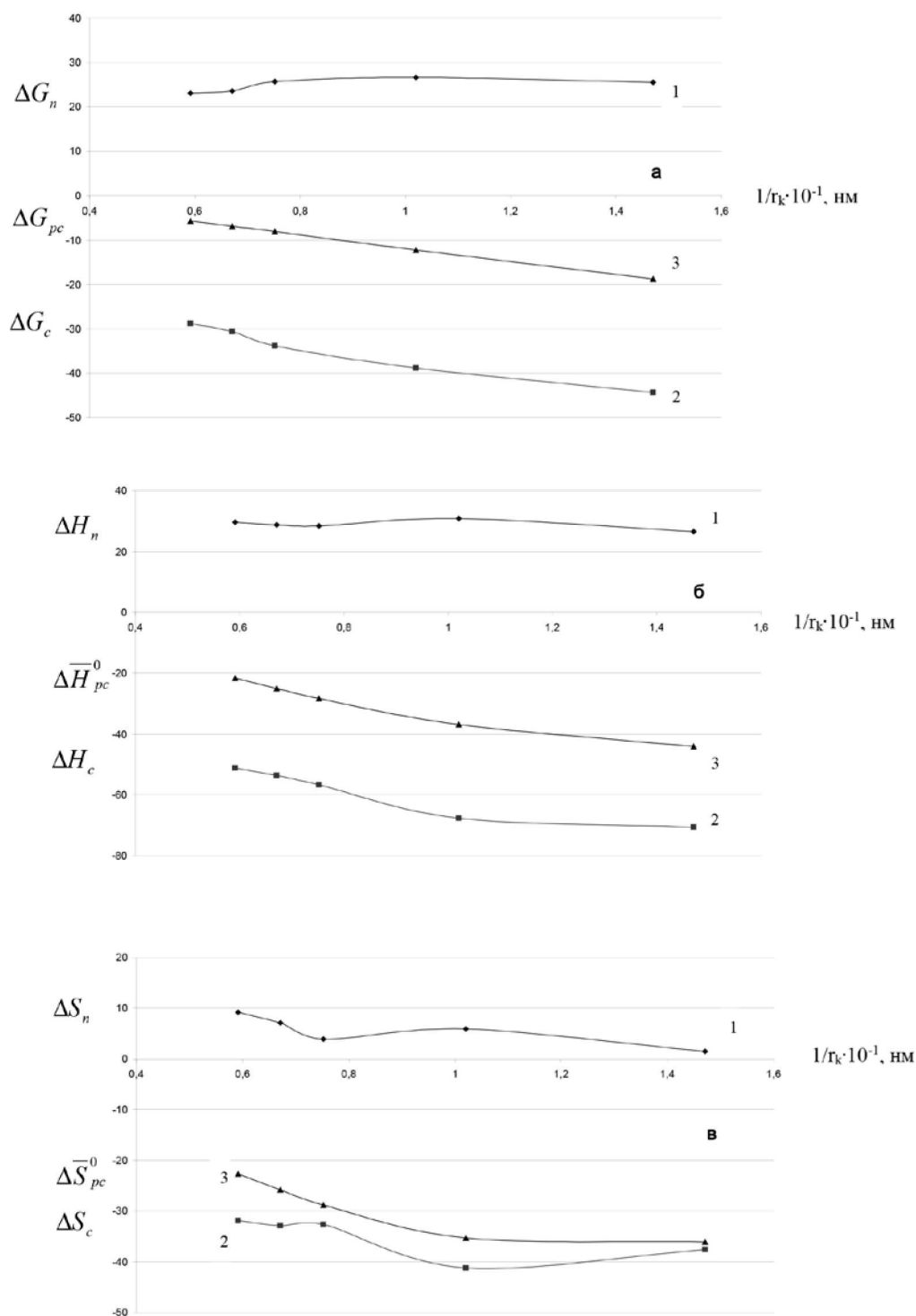


Рис. 3. Зависимость изменения термодинамических функций растворения паров воды в расплавленных нитратах щелочных металлов:
 а – ΔG_n (1), ΔG_c (2), ΔG_{pc} (3) при 700 К; б – ΔH_n (1), ΔH_c (2), $\Delta \bar{H}_{pc}^0$ (3);
 в – ΔS_n (1), ΔS_c (2), $\Delta \bar{S}_{pc}^0$ (3).

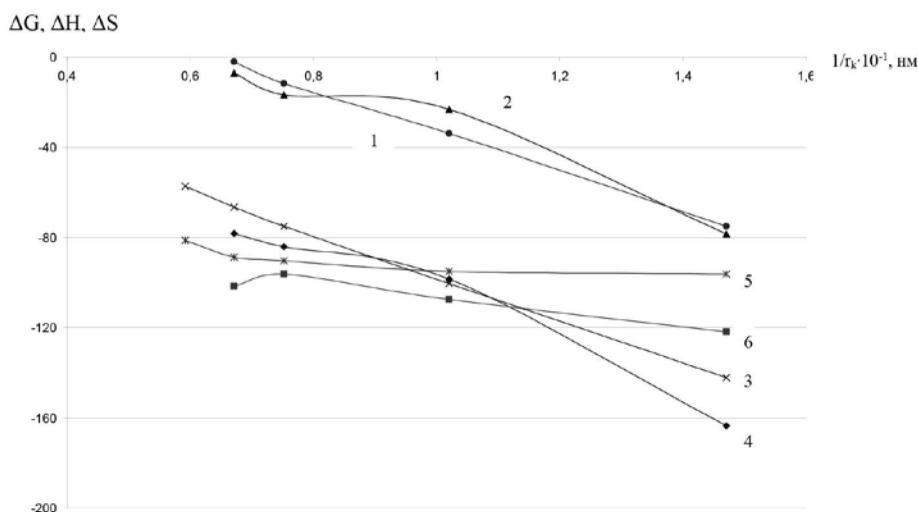


Рис. 4. Изменения термодинамических характеристик образования газосольватов ионов с парами воды и аммиака в зависимости от обратного радиуса катиона:
1 – ΔG_{H_2O} (700 K), 2 – ΔG_{NH_3} (700 K), 3 – ΔH_{H_2O} , 4 – ΔH_{NH_3} , 5 – ΔS_{H_2O} , 6 – ΔS_{NH_3} .

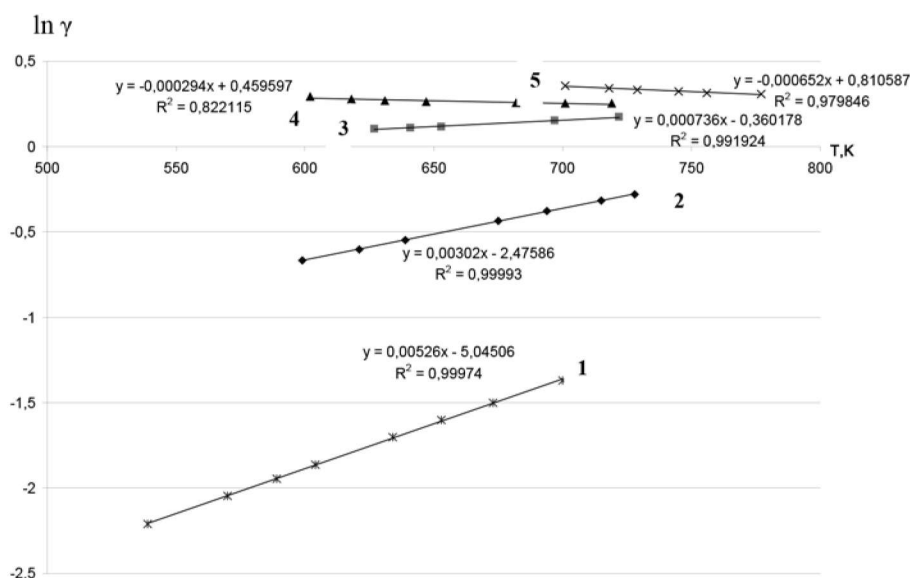


Рис. 5. Изменение коэффициентов активности паров воды в растворах расплавленных нитратов в зависимости от температуры:
1 – $LiNO_3$, 2 – $NaNO_3$, 3 – KNO_3 , 4 – $RbNO_3$, 5 – $CsNO_3$.

По нашему мнению эти особенности непосредственно отражают влияние структуры и свойств расплавленных солей на процесс растворения газов, главным образом радиус катиона и в меньшей степени поверхностное натяжение. Анализ значений ΔG_{pc}^0 показывает, что при переходе от $LiNO_3$ к $CsNO_3$ и при повышении температуры процесс растворения становится менее экзотермичным. При этом, если $\Delta H_{pc}^0 < 0$ способствует процессу, то энтропийный вклад ($-T \cdot \Delta S_{pc}^0$) оказывает противоположное воздействие.

Теперь рассмотрим термодинамические характеристики гидратации ионов молекулами воды в расплавах: ΔG_c , ΔH_c и ΔS_c , которые так же, как и соответствующие величины в воде, в чистых неводных растворителях и их смесях с водой по природе своей кооперативны, т. е. включают эффекты непосредственного взаимодействия молекул воды с ионами и структурные изменения растворителя, т. е.

$$\Delta H_c = \Delta H_{\text{мив}} + \Delta H_g \quad \Delta S_c = \Delta S_{\text{мив}} + \Delta S_g.$$

Отсюда

$$\Delta S_{\text{pc}}^0 = \Delta S_n + \Delta S_{\text{мив}} + \Delta S_g.$$

Таблица 5

Энтальпии (ΔH_g , кДж/моль) и энтропии (ΔS_g , Дж/(моль·К)) взаимодействия молекул воды и аммиака с расплавленными нитратами

Расплав	Характеристика	H ₂ O	NH ₃ ¹	NH ₃ ²	NH ₃ ³
LiNO ₃	– $\Delta S_{\text{мив}}^0$	15,6	16,5	17,5	18,0
	– ΔS_g^0	22,0	19,2	18,5	17,8
	– ΔH_g^0	59,7	53,6	55,0	56,4
NaNO ₃	– $\Delta S_{\text{мив}}^0$	16,4	17,3	18,3	18,7
	– ΔS_g^0	24,8	19,8	20,2	23,8
	– ΔH_g^0	56,2	45,2	47,3	51,5
KNO ₃	– $\Delta S_{\text{мив}}^0$	12,8	13,5	14,2	14,6
	– ΔS_g^0	19,9	14,3	13,6	13,2
	– ΔH_g^0	47,7	33,9	35,4	36,8
RbNO ₃	– $\Delta S_{\text{мив}}^0$	15,0	15,9	16,6	17,1
	– ΔS_g^0	18,0	12,9	13,1	13,5
	– ΔH_g^0	43,2	29,5	31,4	33,3
CsNO ₃	– $\Delta S_{\text{мив}}^0$	15,2	16,2	16,9	17,3
	– ΔS_g^0	16,7	13,9	13,2	12,8
	– ΔH_g^0	40,5	27,1	29,8	29,6

$$^1 \sigma_2(\text{NH}_3) = 0,290 \text{ нм}, ^2 \sigma_2(\text{NH}_3) = 0,303 \text{ нм}, ^3 \sigma_2(\text{NH}_3) = 0,315 \text{ нм}$$

Далее оценили вклад $\Delta S_{\text{мив}}$, отражающий структурные изменения расплавленных нитратов при внедрении молекул воды, и получили точное совпадение с экспериментом для значений ΔS_{pc}^0 . После рассчитали вклады ΔH_g и ΔS_g взаимодействия молекул воды с расплавленными нитратами (табл.5) и также обнаружилось полное совпадение для других термодинамических функций ΔH_{pc}^0 , $\Delta G_c = \Delta G_g$ и ΔG_{pc}^0 . Заметим, что вклад $\Delta S_{\text{мив}}$, проявляющийся как «структурный фактор» во многом зависит от расчетной схемы, заложенной в основу анализа. Мы, например, учитываем только размерный эффект, связанный с внедрением нейтральной частицы в кулоновскую систему, игнорируя изменения структуры вследствие сольватации.

Литература

1. Валяшко В. М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
2. Hull H. S., Turnbull A. G. Thermodynamics of water vapor in a potassium nitrate – sodium nitrite melt // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 8. P. 1783–1787
3. Combes R. The solution chemistry of water in melts // Ionic liquids / ed. D. Inman, D. G. Lovering. New York; London, 1981. P. 305–337.
4. Peleg M. Voltammetric determination of water in molten alkali nitrates// J. Phys. Chem.- 1967.- V.71.- N 13.- P.4553 – 4556.
5. Bertozzi G. Water solubility in molten alkali nitrates // Z. Naturforsch. 1967. Bd. 22a. № 5. P. 1748–1751.
6. Keese R. G., Castleman A. W. Thermochemical data on gas – phase ion – molecule association and clustering reactions // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. № 3. P. 1011–1071.
7. Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
8. Turnbull A. G. The infrared and magnetic resonance spectra of hydroxyl ion and water in a potassium nitrate – sodium nitrite melt // Austral. J. Chem. 1971. V. 24. № 11. P. 2213–2222.