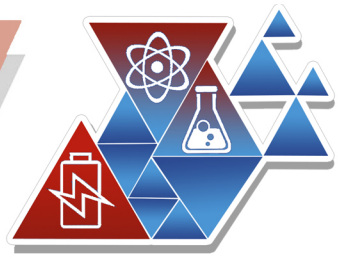

УДК 546.311’131: 544.623

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ – CsCl

А.Б. Салюлев[1], А.М. Потапов[1,2*]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия
*e-mail: A.Potapov_50@mail.ru

Многокомпонентные расплавы галогенидов щелочных металлов являются универсальными электролитами и теплоносителями, средами для проведения химических реакций, безопасных и экономически выгодных способов (например, электрохимических) переработки природного и техногенного сырья, включая радиоактивные отходы. Для совершенствования технологии проведения этих процессов необходимо знание физико-химических свойств расплавленных смесей, в частности, их электропроводности.

Нами впервые измерена электропроводность расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ – CsCl 13 различных составов во всем диапазоне концентраций в широком интервале температур (624–1180 K). Измерения проводили с использованием программируемого измерителя LCR HM8118 на частоте 75 кГц в кварцевой U-образной ячейки капиллярного типа с платиновыми электродами. Постоянная ячеек была в пределах от 65.7 до 106.4 $см^{-1}$. Полная погрешность измерений не превышала 1%. В работе использовали соли высокой чистоты. Конструкция ячейки и экспериментальная методика подробно изложены в работах [1–3]. Результаты измерений электропроводности представлены на рис. 1.

Удельная электропроводность расплавленных смесей плавно увеличивается с ростом температуры и уменьшением концентрации CsCl, а изотермы электропроводности отклоняются в меньшую сторону от аддитивных значений. Наибольшие отклонения наблюдаются у смесей с 40–50 мол.% CsCl. При повышении температуры отклонения уменьшаются, например, при 973 K они равны приблизительно 29%, при 1173 K – 18%.

В литературе отсутствуют данные по плотности расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{eut.}$ – CsCl. Мы оценили ее с учетом имеющихся данных по плотности родственных солевых систем. Мольный объем квазибинарных расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{eut.}$ – CsCl рассчитывали по уравнению (1) [4]:

$$V_{mix} = (x_1 \cdot V_{m_1} + x_2 \cdot V_{m_2}) \cdot (1 + K_1 \cdot K_2). \quad (1)$$

Здесь x_1 и x_2 – мольные доли компонентов; V_{m_1} и V_{m_2} – мольные объемы компонентов; K_1 и K_2 – поправочные коэффициенты, учитывающие влияние на мольный объем квазибинарной смеси концентрации и температуры:

$$K_1 = 5.001676 \cdot 10^{-4} + 1.462021 \cdot 10^{-3} \cdot [CsCl] - 3.339625 \cdot 10^{-5} \cdot [CsCl]^2 + \\ + 2.626293 \cdot 10^{-7} \cdot [CsCl]^3 - 7.538372 \cdot 10^{-10} \cdot [CsCl]^4; \quad (2)$$

$$K_2 = 1.444262 - 4.565904 \cdot 10^{-4} \cdot T. \quad (3)$$

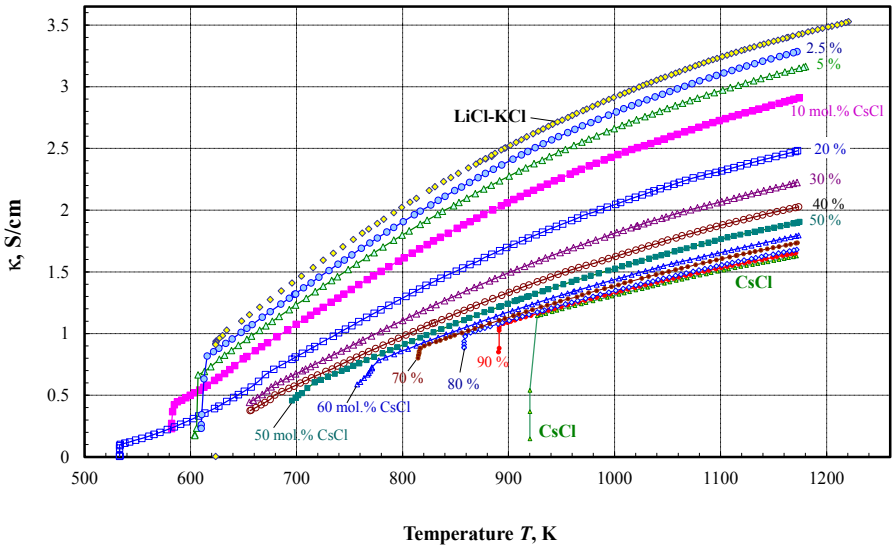

Рисунок 1. Политермы удельной электропроводности расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ – CsCl.

По известным уравнениям была рассчитана молярная электропроводность. Ее политермы для расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ – CsCl в координатах $\ln(\Lambda)$ - $1/RT$ показаны на рис. 2. Эти зависимости - не линейны.

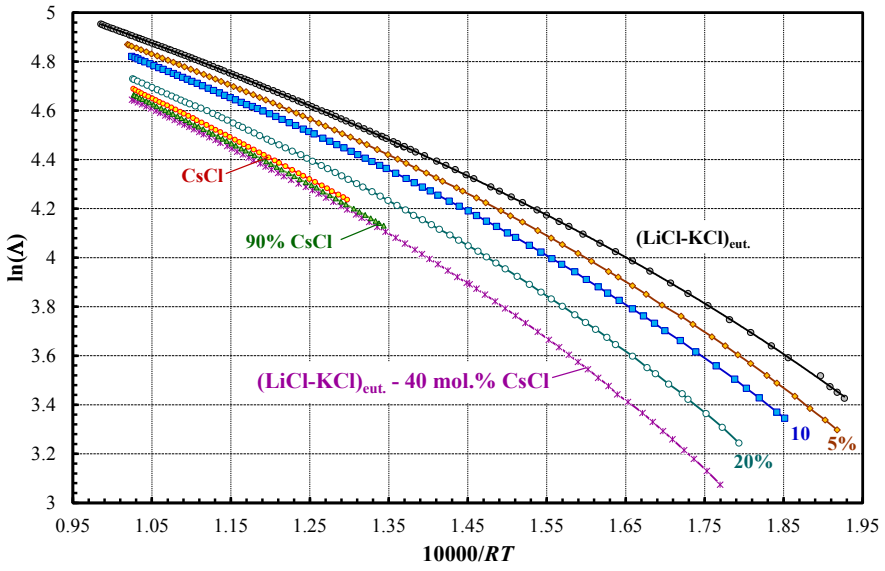

Рисунок 2. Политермы молярной электропроводности расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ – $SrCl_2$. Линии смесей, содержащих 2.5, 30, 50, 60, 70 и 80 мол. % CsCl, не показаны, так как они сливаются с другими политермами.

Изотермы молярной электропроводности и ее отклонения от аддитивных значений приведены на рис. 3, 4. При повышении температуры отклонения уменьшаются также как и рассчитанные нами величины энергии активации молярной электропроводности.

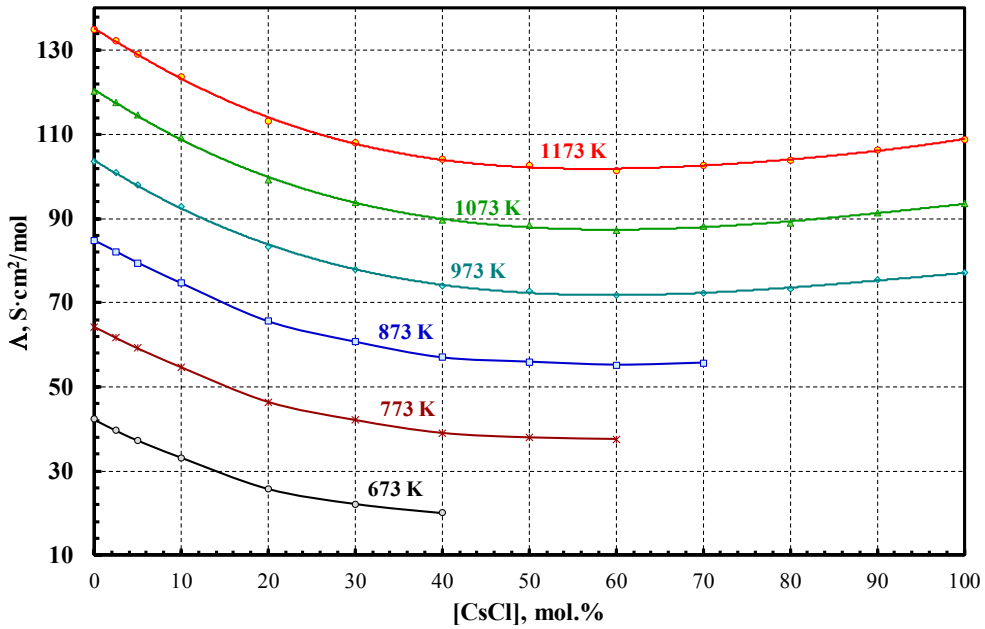

Рисунок 3. Изотермы молярной электропроводности расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ – CsCl.

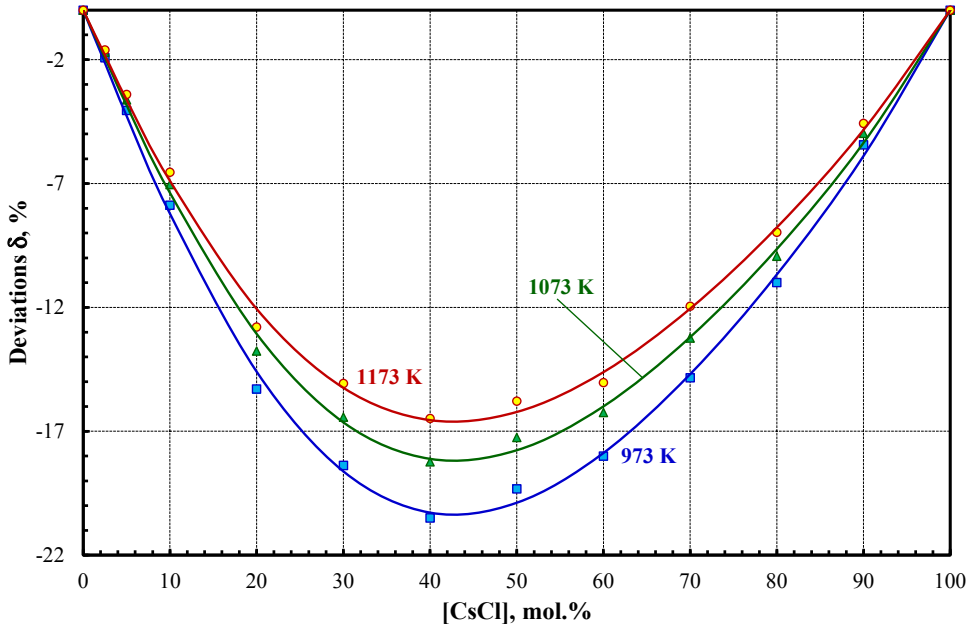

Рисунок 4. Относительные отклонения молярной электропроводности расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ – CsCl от аддитивности.

Известно, что расплавленные хлориды щелочных металлов (MCl) – ионные жидкости с преобладающим кулоновским взаимодействием между частицами. Однако нерегулярность межионных расстояний и наложение на ион-ионное ион-дипольного взаимодействия приводит к образованию локально упорядоченных короткоживущих ионных группировок – автокомплексов [5, 6]. Для индивидуальных хлоридов щелочных металлов MCl реальный ионный состав расплавов можно выразить так:

$$n\,\mathrm{MCl} = (n-1)\mathrm{M}^{+} + \mathrm{MCl}_{n}^{(n-1)-}\,. \qquad (4)$$

Аналогичным образом можно записать и ионный состав расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов, в которых среднее координационное число $Li^+ \approx 4$, $K^+ \approx 5–6$ и $Cs^+ \approx 6–7$. Комплексообразователями в этих смесях выступают ионы Li^+ и K^+ (последний – в случае нехватки ионов литии), имеющие наибольшие ионные моменты (16.9 и 7.25 $нм^{-1}$, соответственно) по сравнению с ионами Cs^+ (5.99 $нм^{-1}$), относительно свободные и подвижные катионы которого находятся во вторых координационных сферах. Замена одних щелочных катионов на другие с сильно отличающимися размерами, сопровождается существенной перегруппировкой межчастичных связей, в результате чего у расплавленных смесей $(LiCl–KCl)_{эвт.} – CsCl$ во всем диапазоне концентраций имеются значительные отрицательные отклонения удельной и молярной электропроводности от аддитивных величин.

В целом, полученные в настоящей работе экспериментальные и расчетные результаты интерпретированы с учетом сосуществования и взаимного влияния комплексных группировок, образуемых одновалентными катионами разных размеров, на электропроводность расплавленных смесей.

Список литературы

1. *Salyulev A., Potapov A., Shishkin V., Khokhlov V.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 821–826.
2. *Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 257. P. 510–515.
3. *Salyulev A., Potapov A.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. P. 4563–4571.
4. *Потапов А.М.* // Расплавы. 2001. № 5. С. 25–32.
5. *Смирнов М.В., Степанов В.П., Хохлов В.А.* // Расплавы. 1987. № 1. С. 64–73.
5. *Хохлов В.А.* // Расплавы. 2008. № 6. С. 19–31.