

**АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ
AgI-NaCl В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ**© В. П. Степанов, В. И. Минченко, Н. П. Кулик, К. Г. Пешкина, 2013Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, v.stepanov@ihte.uran.ru, n.p.kulik@ihte.uran.ru

В цикле предыдущих работ нами изучены особенности расслаивания в бинарных расплавах фторида лития с бромидами и иодидами калия, рубидия и цезия [1]. Эти системы представляют собой особый класс ионных жидкостей, где проявляется в основном дальнедействующие кулоновские силы притяжения и отталкивания. Они практически нацело диссоциируют при температуре выше точки плавления, а их ионы с большой долей вероятности могут быть уподоблены жестким сферам. Измерения плотности, скорости звука, сжимаемости, электропроводности сосуществующих в этих расплавах жидких фаз, а также межфазного натяжения на их границе показали, что различие в свойствах находящихся в равновесии жидкостей тем больше, чем значительнее сумма радиусов ионов добавляемого к фториду лития компонента. Температурные зависимости разности свойств равновесных жидких фаз вблизи критической точки смешения подчиняются экспоненциальному закону с критическими показателями, соответствующими среднеполевому поведению смесей.

Чтобы убедиться в том, что тип критичности ионных систем действительно определяется характером межчастичных связей, необходимо исследовать системы без молекулярного растворителя, содержащие один или несколько компонентов, характер химической связи которых отличается от чисто кулоновского. В этом отношении представляет интерес расплавленная смесь AgI-NaCl, характеризующаяся куполом несмешиваемости с верхней критической точкой.

Известно, что температура плавления и изменение объема при плавлении галогенидов серебра существенно меньше, чем у галогенидов щелочных металлов с близкими размерами ионов. Это может быть следствием особенностей структурных конфигураций солей. Иодид серебра при температуре выше 147 °С вплоть до плавления существует в виде α -фазы, в которой катионы серебра размещены внутри ячеек объемно-центрированной кубической решетки, образованной анионами иода. Каждый ион серебра окружен четырьмя противоположно заряженными частицами, тогда как координационное число натрия в структуре каменной соли равно шести. По своему поляризующему действию катионы серебра превосходят ионы Na^+ , а анион иода обладает наибольшей поляризуемостью среди галогенид-ионов. Поэтому доля ковалентной составляющей в энергии связи Ag-I намного больше, чем в энергии связи в хлориде натрия.

Анализируемой характеристикой в настоящей работе является адиабатическая сжимаемость β . Ее вычисляли по уравнению $\beta = u^{-2} \rho^{-1}$. Скорость ультразвука, u , измерена нами импульсно-временным методом на

частоте 1,5 МГц, а плотность расплавов сосуществующих фаз, ρ , определена методом гидростатического взвешивания. Суммарная погрешность расчетов, складывающаяся из удвоенной погрешности измерений скорости звука ($\approx 0,2\%$) и ошибки при определении плотности ($\approx 1,3\%$), лежит в пределах $\pm 1,7\%$.

На рис. 1 показаны температурные зависимости адиабатической сжимаемости равновесных

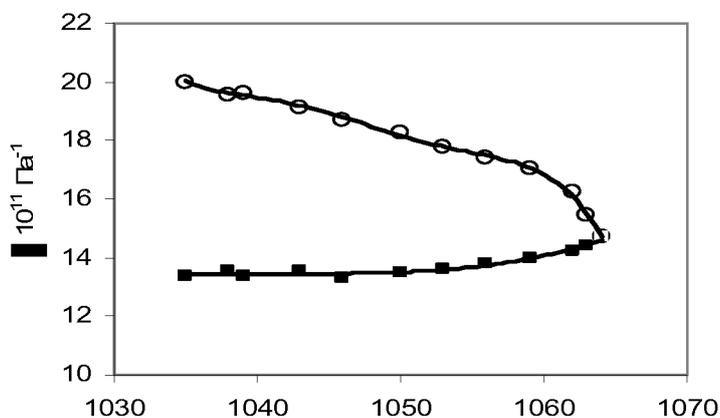


Рис. 1. Температурные зависимости адиабатической сжимаемости равновесных (○ - верхней и ■ - нижней) фаз

Расплавленная смесь AgI-NaCl ведет себя как типичная система с верхней критической точкой и в этом она сходна с расслаивающимися расплавами галогенидов щелочных металлов [2]. Однако в работе [3] установлено, что расслаивание щелочных галогенидов происходит лишь при определенном соотношении размеров смешиваемых ионов. Граничной является смесь LiF-KBr, для которой разность сумм радиусов KBr и LiF составляет

0,132 нм (по Полингу). При меньшем ее значении все расплавы гомогенны. Разность сумм радиусов AgI и NaCl равна лишь 0,066 нм, однако их смесь двухфазна ниже критической точки. Основной причиной расслаивания изученной смеси в жидком состоянии может быть экранирование катиона Na^+ с наибольшим ионным моментом ($\mu = ze/r$, где z – заряд, r – радиус иона) анионом Cl^- , ионный момент которого также самый большой. При этом компонент со слабыми химическими связями выжимается из объема расплава, формируя вторую фазу на своей основе. Этому также способствует и более «рыхлая» упаковка частиц вокруг катиона серебра, обусловленная особенностями его связи с ионами галогена.

С увеличением температуры наблюдается рост сжимаемости нижней фазы, как это имеет место и для расплавов чистых солей. Основной причиной этого, по-видимому, является интенсификация теплового движения частиц, в результате чего средние межчастичные расстояния увеличиваются. Увеличивающаяся с температурой концентрация более легкого галогенида натрия в нижней фазе также способствует увеличению сжимаемости. Обратная температурная зависимость наблюдается в верхней фазе, в этом случае концентрационный и температурный факторы действуют разнонаправленно, причем, как видно, влияние роста концентрации галогенида серебра преобладает над интенсивностью теплового движения частиц. Наиболее четко это проявляется в окрестностях критической температуры смешивания.

На рис. 2 показано, как зависит от температуры разность сжимаемостей равновесных фаз. Как и для любого параметра порядка, при приближении к критической точке наблюдается уменьшение этой разности. Вдали от критической точки температурная зависимость близка к линейной в пределах достигнутой точности измерений скорости звука и плотности. Закон этот нарушается при приближении системы к точке фазового перехода. Сжимаемости фаз в этих условиях стремительно сближаются в результате активного выравнивания их составов.

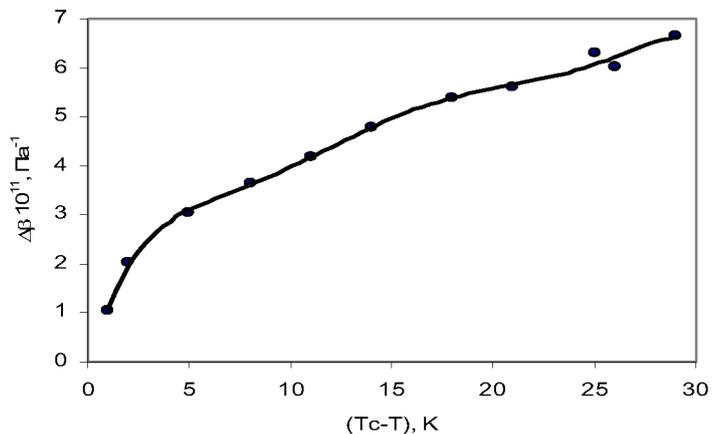


Рис. 2. Зависимость от температуры разности сжимаемостей равновесных фаз

График рис. 3 демонстрирует соотношение между разностями сжимаемостей фаз и температур ($T_c - T$) в логарифмических координатах. Экспериментальные точки с хорошим приближением ложатся на прямую линию и описываются уравнением $\Delta\beta = \text{const} (T_c - T)^{0,442}$.

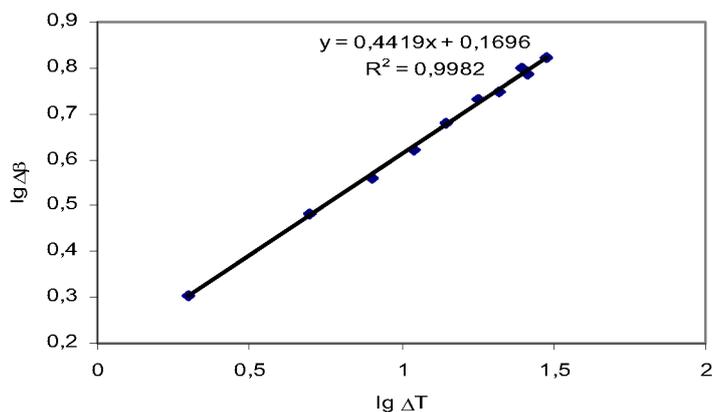


Рис. 3. Соотношение между разностями сжимаемостей фаз и температур ($T_c - T$) в логарифмических координатах

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00149а).

Список литературы

1. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы. Упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 94–111.
2. Flor G., Margheritis Ch., Viganò G.C., Sinistri C. Z. Miscibility Gaps in Fused salts. Note XI. Systems Formed with Silver Halides and Lithium or Sodium Halides // Naturforsch. 1982. V. 37a. P. 1068–1072.
3. Ткачев Н. К. Ограниченная растворимость солевых расплавов и различия в размерах ионов // Расплавы. 1999. № 4. С. 90–94.