

Как уже указывалось выше, добиться доминирования аниона $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ невозможно ни при каких концентрациях. Соли с таким анионом не были синтезированы и структурно охарактеризованы. Поэтому, среди 15-ти теоретических анионов, предложенных Порай-Кошицем [8] для этого состава, были выбраны в начале те девять, которые содержали только по две группировки WO_3 . Из этих девяти только три имеют такие группировки, расположенные достаточно близко друг от друга, для того, чтобы их можно было соединить ещё через одну группировку WO_3 с образованием W_7O_{24} . Один из этих трёх анионов содержит 12 связей типа (A), 7 связей типа (B), 2 связи типа (C) и одну связь типа (D). В этом случае вычисленное значение Δ_f^0 по уравнению: $\Delta_f^0 = 12A + 7B + 2C + D = -5413,4$ кДж/моль хорошо совпадает с экспериментально полученным и отличается от последнего приблизительно на 0,24. В случае расчётов по другим теоретически возможным структурам аниона $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, расчётные и экспериментальные значения Δ_f^0 отличаются более, чем на 7. Поэтому, можно предположить, что образующийся в растворах анион $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, может иметь структуру (рис. 3а), близкую к предложенной Порай-Кошицем [8], но содержащую два протона (H^+), связанных с кислородом группировок WO_3 . В этом случае выполняется условие о невозможности существования в структуре изополисоединений трёх концевых атомов кислорода.

Таким образом, использование величин A, B, C, D и E позволяет прогнозировать значения термодинамических констант образования изополианионов. Однако, эти величины могут быть использованы только в случае анионов, образованных сочленением октаэдров вершинами или рёбрами.

Литература

1. **Холин Ю.В.** Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 288 с.
2. **Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Холин Ю.В.** Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе // Журн. неорг. химии, 1998. Т. 43. № 11. С. 1894–1899.
3. **Pitzer K.S., Mayorga G.** Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent // Phys. Chem., 1973. Vol. 77. № 19. P. 2300–2308.
4. **Розанцев Г.М., Сазонова О.И.** Термодинамические характеристики вероятности взаимных переходов изополианионов в растворах вольфрама (VI) // Журн. коорд. химии, 2005. Т. 31. № 8. С. 583–589.
5. **Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.** Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
6. **Поуп М.С.** Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. / Под ред. Э.Н. Юрченко. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 232 с.
7. **Розанцев Г.М., Сазонова О.И., Холин Ю.В.** Математическое моделирование результатов рН-потенциометрических исследований в вольфрам-ванадиевых растворах // Журн. физич. химии, 2002. Т. 76. № 3. С. 459–465.
8. **Порай Кошиц М.А., Автомян Л.О.** Стереохимия изополи- и гетерополисоединений. Часть I. Изополисоединения // Итоги науки и техники: Сер. Кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1984. Т. 18. С. 3–63.

© Розанцев Г.М. Сазонова О.И.

УДК 546:661.49:543.22:662.611

Мнускина Ю.В., Шаповалов В.В., Шибико М.М. (ДонНТУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА МЕДИ I С СУПЕРОКСИДОМ НАТРИЯ

Методом термического анализа ТА исследовано самораспространяющееся взаимодействие СРВ С с Предложены схемы взаимодействия между компонентами Определена скорость перемещения фронта горения в системе С

Изучение сложных реакций, протекающих в режиме самораспространяющегося взаимодействия (СРВ), представляет значительный интерес для развития новых методов получения неорганических соединений [1-4]. Одним из основных преимуществ СРВ является возможность получения целевого продукта за счет выделяющегося в процессе тепла без использования внешних источников энергии и сложного оборудования. По этой причине поиск новых систем, способных реагировать в режиме СРВ является весьма актуальной задачей. Особый интерес представляют реакции с участием пероксидных соединений щелочных металлов, которые имеют не только теоретическое, но и прикладное значение. Вместе с тем, в отличие от систем, содержащих пероксиды щелочных металлов и оксиды ряда элементов, реакции между пероксидами и солями изучены недостаточно. Значительный интерес представляет СРВ с участием соединений меди, поскольку медь в соединениях может иметь разные степени окисления (+1, +2 и +3) и является перспективным катализатором многих химических реакций, в том числе и твердофазных. В настоящей работе предпринято изучение взаимодействия в системе супероксид натрия хлорид меди (I).

В работе использовался супероксид натрия с количеством активного кислорода 41,5 при содержании NaO_2 93,6, Na_2O_2 4,7 и сумме NaOH с Na_2CO_3 1,7. Cu_2Cl_2 получен в соответствии с методикой [5]. Качество реактива контролировалось при помощи ТГА и ИК-спектроскопии.

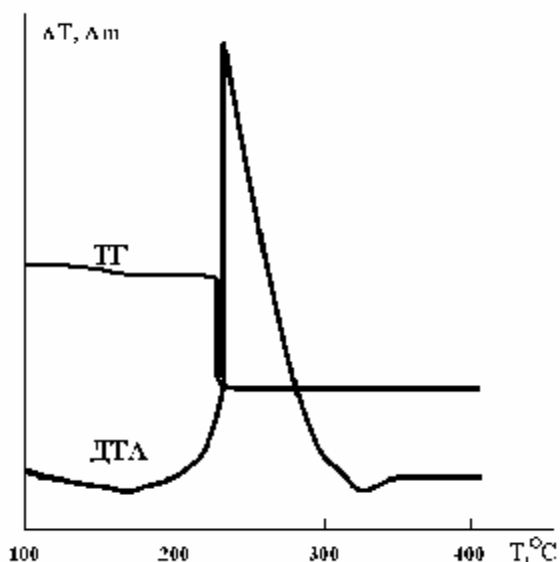
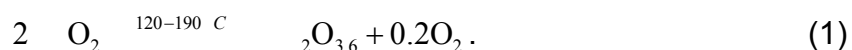
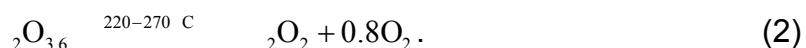


Рис. . Термограмма смеси $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{-NaO}_2$

натрия в соответствии со схемой [6]:



Непосредственное взаимодействие между хлоридом меди (I) и супероксидом натрия начинается при температуре 220 °С (рис. 1) и практически совпадает с началом эндотермической реакции образования пероксида натрия по схеме:



Реакция сопровождается значительным тепловым эффектом и небольшой потерей массы. Визуально взаимодействие идет в две стадии: вначале происходит обменное взаимодействие с образованием Cu₂O (красное окрашивание образца), последний быстро окисляется кислородом до CuO (черное окрашивание).

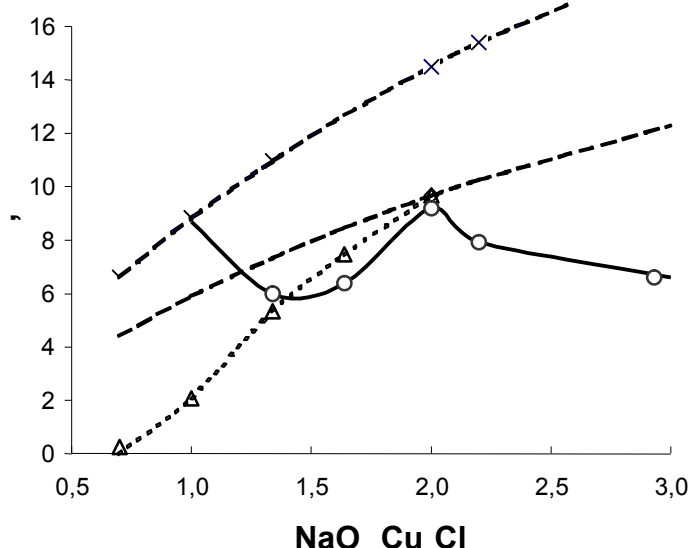
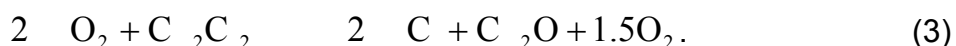


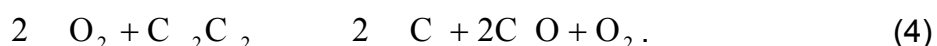
Рис. 2. Зависимость потери массы в системе Cu₂Cl₂:2NaO₂ от соотношения NaO₂:Cu₂Cl₂.

- 1 расчет в соответствии с уравнением (3)
- 2 расчет в соответствии с уравнением (4)
- 3 расчет в соответствии с уравнением (4) с учетом стадии (8)
- 4 эксперимент

Представленная на рис. 2 зависимость потери массы от соотношения NaO₂:Cu₂Cl₂ имеет нехарактерный для ранее изученных систем характер. Помимо экспериментальной, на рисунке приведены три расчетные зависимости. Зависимости (1) и (2) предполагают, что количество выделяющегося кислорода прямо пропорционально содержанию NaO₂ в исходной смеси. Зависимость (1) рассчитана, исходя из предположения, что конечными продуктами взаимодействия являются Cu₂O и NaCl. Это соответствует суммарному уравнению:

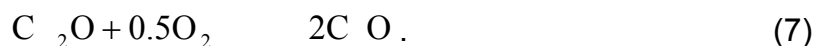
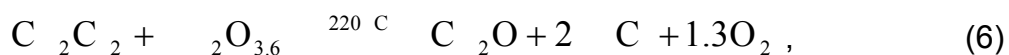
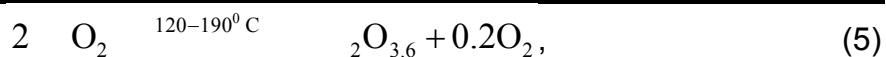


Кривая (2) рассчитана в предположении, что конечными продуктами взаимодействия являются CuO и NaCl:



Расчетная зависимость (3) предполагает образование CuO и CuCl₂

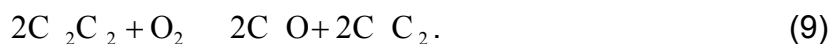
Как следует из рис.2, при стехиометрическом соотношении NaO₂:Cu₂Cl₂ в исходной смеси равном 2:1 экспериментально найденная потеря массы меньше, чем рассчитанная по уравнению (3) и соответствует рассчитанной в соответствии с уравнением (4). Это позволяет схему взаимодействия Cu₂Cl₂ с NaO₂ представить следующим образом:



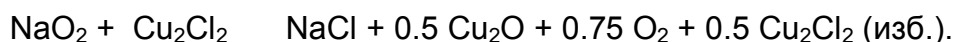
В области избыточного содержания пероксидного соединения натрия ($\text{NaO}_2:\text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2$) меньшая по сравнению с расчетной потеря массы может быть связана с образованием купратов меди(III) в соответствии с уравнением [3]:



При избыточном содержании хлорида меди(I) ($\text{NaO}_2:\text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2$) процесс усложняется рядом параллельно протекающих побочных реакций. В области с соотношением $1.5 \text{NaO}_2:\text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2$, уменьшение потери массы по сравнению с ожидаемой, может быть связано с образованием хлорида меди(II). Схему этого процесса можно представить следующим образом:

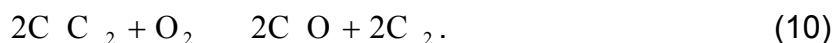


Поскольку и уравнение (8), и уравнение (9) не предполагают выделение кислорода в газовую фазу, становится понятным меньшая потеря массы по сравнению с расчетной (2) при избытке Cu_2Cl_2 . Расчетная зависимость (3) на рис.2 учитывает как выделение кислорода по реакции (4), так и его расход по реакции (9). В области, прилегающей к точке максимума, вид экспериментальной зависимости и расчетной (3) близки. Для составов, содержащих еще больший избыток хлорида Cu(I) наблюдается повышение потери массы, а при соотношении $\text{NaO}_2:\text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 1$ экспериментальная потеря массы совпадает с расчетной определяемой кривой (1) с учетом того что один моль Cu_2Cl_2 остается в системе не прореагировавший, что соответствует брутто процессу:



При наличии в системе хлорида натрия и избытка хлорида меди(I) создаются благоприятные условия для образования эвтектики $\text{NaCl}-\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ с температурой плавления при $314-324^\circ\text{C}$ [7]. Образование эвтектики может стабилизировать хлорид меди(I) по отношению к выделяющемуся кислороду, что, по-видимому, непосредственно связано с изменением потери массы при значительных избытках хлорида меди(I). Экспериментально образование эвтектики подтверждается тем, что при 320°C на кривой ДТА для стехиометрических составов обнаруживается малый эндотермический эффект, увеличивающийся для составов, содержащих избыток хлорида меди(I). Наоборот, в системах с избытком супероксида натрия, когда исключается наличие Cu_2Cl_2 , эндотермический эффект в указанном интервале температур не проявляется. При нагревании составов с избытком Cu_2Cl_2 зафиксировано выделение незначительного количества хлора. Причиной этого, вероятно является окисление хлорида меди(II), образующегося в реакции (8). Как

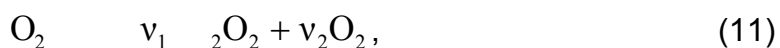
известно, при данной температуре в атмосфере кислорода он неустойчив, и вероятно протекание следующего процесса:



Большой тепловой эффект суммарной реакции (4), составляющий -348,5 кДж/моль, и высокая адиабатическая температура во фронте реакции составляющая около 1500 К., определяют возможность протекания взаимодействия NaO_2 и Cu_2Cl_2 в режиме самораспространяющегося взаимодействия.

Были осуществлены попытки определения скорости перемещения фронта горения в системе Cu_2Cl_2 с NaO_2 . Из-за невозможности изготовления таблеток вследствие высокой чувствительности составов к механическим воздействиям, скорость определялась на порошкообразных композициях и была оценена в 250 ± 30 мм/мин, что превосходит все скорости, зафиксированные для пероксидно-солевых систем. При добавлении периклаза в количестве 30 от массы смеси скорость перемещения фронта горения в порошкообразных композициях в системе Cu_2Cl_2 с NaO_2 снижается до 190 мм/мин. Значительная скорость перемещения фронта горения кроме значительного теплового эффекта обусловлена, по-видимому, и значительным влиянием энтропийного фактора. Действительно, согласно расчетам, весь NaCl находится в состоянии плава, что подтверждается экспериментальными наблюдениями: в отличие от исследованных ранее систем порошкообразные композиции после прохождения взаимодействия представляли собой пористый монолитный образец формы лодочки, в которой производилось взаимодействие. Существенную роль играет и образование легкоплавкой эвтектики, облегчающей доступ компонентов в зону реакции.

Для стехиометрической композиции реагирующую по схеме



где $v_1 - v_5$ - массовые стехиометрические коэффициенты,

систему дифференциальных уравнений, описывающую скорость передвижения фронта, можно представить в виде:

Для NaO_2 :

$$d_1/d = - v_1 \exp(-v_1/d) f_1, \quad (13)$$

Для Cu_2Cl_2 :

$$d_2/d = - v_2 \exp(-v_2/d) f_2, \quad (14)$$

Для Na_2O_2 :

$$d_3/d = - v_1(d_1/d) + (d_2/d) / v_3, \quad (15)$$

Для O_2 :

$$d_4/d = - v_2(d_1/d), \quad (16)$$

Для NaCl:

$$d_5/d = -4/3(d_2/d), \quad (17)$$

Для CuO:

$$d_6/d = -5/3(d_2/d), \quad (18)$$

где $x_1 - x_5$ текущие массовые доли NaO_2 , Cu_2Cl_2 , Na_2O_2 , O_2 , NaCl , CuO , x_0 , предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции, t время, $f(x_i)$ кинетическая функция, n_i степень превращения компонента, x_i^0 - исходная массовая доля компонента.

Вследствие неизотермичности процессов, анализ соответствующих систем кинетических уравнений возможен только с участием уравнений тепловых балансов, учитывающих условия СРВ [12]:

$$\frac{T}{x} = \frac{2T}{x^2} + \frac{1-z}{C} \sum_{i=1}^5 \frac{m_i}{\tau} - \frac{4}{C_p} \beta (T - T_0) + \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) \quad (19)$$

$$\frac{x}{a}, \quad (20)$$

$$1) \quad \frac{dx}{dt} = 0; \quad 2) \quad \frac{dT}{dt} = 0; \quad 3) \quad x = 0: \quad x_i = 0, \quad x_0 = x_{нач} \quad (21)$$

где: a - линейная скорость СРВ, м/с; β коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К); σ постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м² К⁴); ε степень черноты; C средняя теплоемкость системы, Дж/(К кг); ρ плотность образца, кг/м³; λ коэффициент температуропроводности, м²/с; T_0 температура окружающей среды, К; $T_{адб}$, $T_{поч}$, адиабатическая, начальная (293 К) и текущая температура, К; Q_i тепловой эффект реакции, Дж/кг; r_0 начальный эффективный радиус частиц реагирующего неплавящегося компонента, м; x координата, м; t время, с; x_i доля разбавителя диаметр образца.

Для определения кинетических параметров были совместно использованы уравнения (13)-(18) и (19)-(21) с привлечением уравнения теплового баланса ДТА:

$$\frac{T}{\tau} = b + \frac{1}{C} \sum_{i=1}^5 \frac{dm_i}{\tau} - \frac{4}{C_p} \beta (T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4)$$

где b скорость нагрева $T_n = T_{нач} + T_{нач}$ температура печи.

При выполнении вычислений использовали следующие теплофизические данные: $a = 15$ град/мин; $\lambda = 0.75$; $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м² К⁴); $\rho = 1000$ кг/м³; $\beta = 5$ Вт/(м К); $\lambda = 2,1 \cdot 10^{-7}$ м²/с; $T_0 = 293$ К.

Результаты расчета, выполненного в соответствии с методикой [8], приведены в таблице.

Таблица. Зависимость расчетной скорости распространения фронта горения в системе $\text{NaO}_2\text{-Cu}_2\text{Cl}_2$ от кинетических параметров

$E_2/$, К	с^{-1}	Температура взаимодействия, $T, \text{°C}$	Скорость СРВ, , мм/мин
7000	$1.19 \cdot 10^5$	228.09	184
7400	$2.65 \cdot 10^5$	228.04	238
7500	$3.24 \cdot 10^5$	228.02	254
8000	$8.9 \cdot 10^5$	228.01	354
9000	$6.8 \cdot 10^6$	228.03	696
10000	$5.15 \cdot 10^7$	228.07	1364
эксперимент		228 2	252 30

Очевидно, что экспериментальные данные соответствуют расчету при следующих значениях кинетических параметров: $\alpha/ = 7500$ К, $\alpha_2 = 3.24 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Полученное значение энергии активации $\alpha/ = 7500$ К находится в интервале значений, характерных для ранее изученных пероксидно-солевых систем [3]. Это позволяет высказать предположение, что процесс определяется обменным взаимодействием между ионами хлорида меди(I) и пероксидного соединения натрия, что не противоречит предложенной схеме (5)–(7).

Список литературы

1. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Закономерности самораспространяющегося взаимодействия сульфатов металлов с пероксидными соединениями натрия // Укр. хим. журнал, 2001. Т. 67. № 2. С. 85–88.
2. Гороховский А.Н. Экзотермические превращения в системах $\text{MnSO}_4 - \text{Na}_2\text{O}_2$ (NaO_2) // Укр. хим. журнал, 2003. Т. 69 № 2. С. 80–84.
3. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н., Бажутина Ю.В. Кинетика и механизм самораспространяющегося взаимодействия CuSO_4 с NaO_2 и Na_2O_2 // Сб. трудов ДонГТУ. Серия: Химия и химическая технология, 2000. Вып. 13. С. 63–70.
4. Гороховский А.Н., Шаповалов В.В. Взаимодействие пероксида и надпероксида натрия с сульфатом меди // Укр. хим. журнал, 2000. Т. 66 № 3. С. 12–16.
5. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. 4-е изд., перераб. и доп. М.:Химия, 1974. 408 с.
6. Шаповалов В.В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения супероксида натрия // Вопросы химии и хим. технологии, 2002. № 2. С. 23–26.
7. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. 3 т. / Изд-во АН СССР. М.–Л., 1961. Т. 1: Двойные системы. 467 с.
8. Шаповалов В.В. Определение кинетических параметров интенсивных экзотермических твердофазных реакций // Укр. хим. журнал, 2000. Т. 66 № 7. С.31–36.

© Мнускина Ю В Шаповалов В В Шибико М М

УДК 541.64: 542.62:546.23

Александров В.Д., Фролова С.А. (Донбасская государственная академия строительства и архитектуры)

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Методами геометрической термодинамики проанализирована температурная и концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса при кристаллизации бинарных сплавов. Установлены движущие силы кристаллизации относительно линий ликвидуса и солидуса