NaBr—RbBr 熔盐体系相图

王学军, 方建慧, 徐锦, 陈念贻
(上海大学 化学系 熔盐化学研究室, 上海 200436)

摘要: 采用偏最小二乘法(PLS), 对一价金属卤化物同阴离子二元系固溶体形成规律进行了研究, 根据研究结果预报表明 NaBr—RbBr 系可能形成固溶体。并采用差热分析法和目测法重新测定了 NaBr—RbBr 熔盐体系相图, 对实验结果进行了热力学评估, 结果表明认为该体系形成有限固溶体较为合理。

关键词: RbBr—NaBr 系相图; 模式识别; 热力学评估
中图分类号: O642.42 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2002)04—0032—03

我们在建立熔盐相图智能数据库(IMSPDB)的过程中, 注意对有分歧的相图研究结果进行评估。注意到不同作者对 NaBr—RbBr 系相图在 RbBr 一侧是否有显著固溶度看法不一致, 虽然有的作者认为该相图存在显著的固溶区[1,2], 但 Sangster 等在该相图的热力学评估中, 仍假定无显著固溶体形成[3]。我们鉴于 RbCl—NaCl 系和 RbI—NaI 系相图都有显著的固溶体区, 唯独 RbBr—NaBr 系相图无固溶体区似不甚合理, 为查明此问题, 我们对这一熔盐相图重新作研究和测定。

1 一价金属卤化物同阴离子二元系固溶体形成规律

引用若干熔盐系相图手册中已知的卤化物系相平衡实测数据, 及若干新发表的文献的数据作为训练样本。

应用的73个已知相图为: 作为"1"类样本的形成固溶体的体系 AgBr—CuBr, AgBr—LiBr, AgBr—NaBr, AgCl—CuCl, AgCl—LiCl, AgCl—NaCl, AgI—LiI, CsBr—KBr, CsBr—RbBr, CsBr—TlBr, CsCl—KCl, CsCl—RbCl, CsCl—TlCl, CsF—KF, CsF—RbF, CsI—KI, CsI—RbI, CuCl—LiCl, CuCl—NaCl, KBr—NaBr, KCl—NaCl, KF—NaF, KI—NaI, NaBr—LiBr, NaCl—LiCl, NaF—LiF, NaI—LiI, RbBr—KBr, RbCl—KCl, RbCl—NaCl, RbCl—TlCl, RbF—KF, RbI—KI, RbI—NaI, TlCl—KCl, TlCl—NaCl, TlI—KI, AgI—NaI; 和作为"2"类样本的不形成固溶体的体系 CsCl—AgCl, CsBr—CuBr, CsBr—LiBr, CsBr—NaBr, CsCl—CuCl, CsCl—LiCl, CsCl—NaCl, CsF—LiF, CsF—NaF, CsI—LiI, CsI—NaI, KBr—AgBr, KBr—CuBr, KBr—LiBr, KCl—AgCl, KCl—CuCl, KCl—LiCl, KF—LiF, KI—AgI, KI—LiI, RbBr—AgBr, RbBr—CuBr, RbBr—LiBr, RbBr—NaBr, RbCl—AgCl, RbCl—CuCl, RbCl—LiCl, RbF—LiF, RbF—NaF, RbI—AgI, RbI—LiI, TlBr—AgBr, TlCl—AgCl, TlCl—CuCl, TlCl—LiCl, TlI—AgI。另外 RbBr—NaBr 作为"3"类即预报样本。

取阴离子半径 R_-, 大阳离子半径 R_+, 小阳离子半径 R_+', 相应元素的电负性(Basanov 标度) X_-, X_+。X_+ 为模式识别的特征量。

计算采用的模式识别算法为偏最小二乘法

收稿日期: 2002—09—05
作者简介: 王学军(1978—), 男, 硕士研究生, 物理化学专业。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(PLS 方法)[4]。

计算结果表明, 一价金属卤化物同阴离子二元系能否形成固溶体呈现一定的规律性, 其识别分类投影图如图 1 所示。图中坐标为:

$$PL1 = -0.120R_- + 1.840R_+ - 2.164R_+ - 0.896X_+ + 1.469X_+ - 1.186$$

$$PL2 = 0.497R_- - 3.525R_+ - 0.282X_- + 1.381X_+ + 0.205X_+ + 1.772$$

从分类图中可以看出, NaBr—RbBr 熔盐体系处于 1 类区域的边缘, 即表示该体系有可能形成固溶体。考虑到 NaCl—RbCl 和 NaI—RbI 体系均能形成固溶体, 故可以认为该结果有一定的合理性。

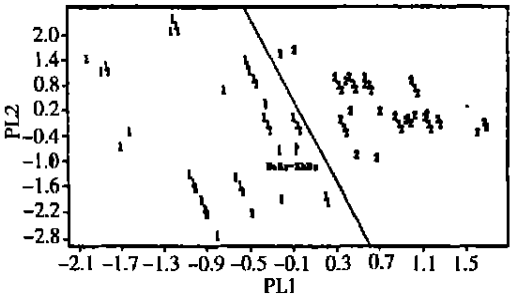

图 1　模式识别分类投影图

Fig. 1　Projection drawing of the pattern recognition

2　NaBr—RbBr 熔盐相图测定

实验所用 NaBr 和 RbBr 由 ACROS ORGANICS 公司出品, 经烘箱干燥后, 按一定的摩尔分数称量, 在铂坩埚中加热熔融混合, 冷却后研磨成实验样品。

差热分析采用北京光学仪器厂 TG—DTA—DTG(WCT—1 型) 差热分析仪, Al_2O_3 作为参照物, 升温速率 5 ℃/min, 测定试样的升温差热曲线。

目测法控温采用 JWK—702 型温控仪, 铂—铂铑热电偶直接接触熔液, 测定体系液相线温度。

NaBr—RbBr 熔盐相图的实验测定结果如图 2 所示。NaBr 的熔点为 1020K, RbBr 的熔点为 965K。最低共熔混合物的组成为 $x(RbBr) = 0.55$, 最低共熔点温度为 786K。体系能形成以 RbBr 为基的固熔体, 最大固溶度为 8% 的 NaBr 摩尔分数。

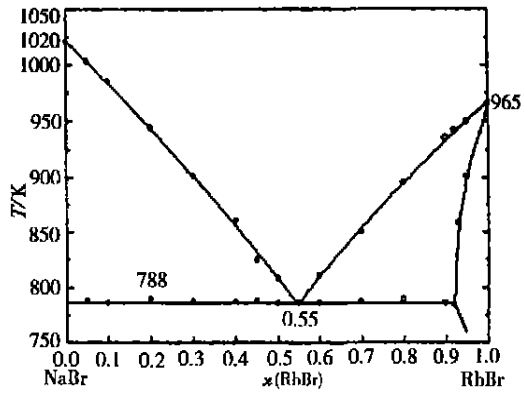

图 2　NaBr—RbBr 熔盐体系相图

Fig. 2　Phase diagram for the NaBr—RbBr molten salt system

3　NaBr—RbBr 熔盐相图液相线的热力学计算

一价碱金属同阴离子二元系大多数属于规则溶液, 故在一定温度和压力下, 当体系达到固液平衡时, 对溶剂组分(A) 来说:

$$G^0_{A,s} + RT\ln x_{A,s} + RT\ln\gamma_{A,s} = G^0_{A,l} + RT\ln x_{A,l} + RT\ln\gamma_{A,l}$$

其中,

(1) 假设固溶体遵守 Henry, 规则, 则

$$G^E_{A,s} = RT\ln\gamma_{A,s} = 0$$

(2) 规则溶液

$RT\ln\gamma_{A,l} = G^E_{A,l} = H^E_{A,l} = \lambda x_{A,l}x_{B,l}$, 对 NaBr—RbBr 体系, 在 770 ℃时, 由 Hersh 和 Kleppa 用直接量热法测得: $H^E_l = x_A x_B(-3452 - 460x_A)$ J·mol^{-1}[5];

(3) $G^0_{A,l} - G^0_{A,s} = \Delta_{fus}G^0_A$

$$= \Delta_{fus}S^0_A(T_f - T) - \Delta_{fus}C_{p,A}\left(T\ln\frac{T}{T_f} + T_f - T\right)$$

NaBr 和 RbBr 在熔点时的 $\Delta_{fus}S^0_m$ 和 $\Delta_{fus}C_{p,m}$ 由 I. Barin 的《Thermochemical Data of Pure Substances》2nd ed. 查得。

根据实验测得的液相线和固相线的组成数值, 计算得到 NaBr—RbBr 体系液相线温度, 绘得该体系液相线的热力学评估结果如图 3 所

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

示。

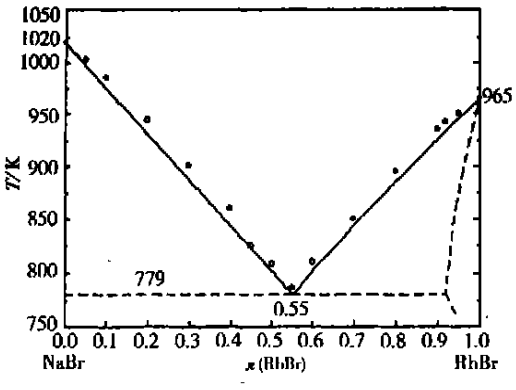

图 3 NaBr—RbBr 体系液相线的热力学评估图

Fig. 3 Thermodynamic evaluation diagram for the liquid line of the NaBr—RbBr system

计算结果表明, 实验测得的 NaBr—RbBr 体系相图的液相线温度与热力学评估值基本相符, 这也表明实验测得的 NaBr—RbBr 熔盐体系相图的可信性。

4 讨 论

本研究结果表明: 对于有分歧意见的相图, 采用包括实验验证, 热力学论证和基本物质结构的原子参数—模式识别方法等多种手段综合评估, 常可获得更全面的结论。

参考文献:

[1] R. G. Samuseva, V. E. Plyushchev. [J]. Russ. J. Inorg. Chem., 1964, (9): 1315.

[2] I. K. Tovmasyan, T. M. Tsusba, V, P. Radina [J]. Russ. J. Inorg. Chem., 1970, (15): 2535.

[3] J. Sangster, A. D. Pelton. [J]. J. Phys. Chem Ref. Data, 1987, (16): 509.

[4] 陈念贻, 等. 模式识别在化学化工中的应用[M]. 北京: 科学出版社. 2000.

[5] L. S. Hersh, O. J. Kleppa. [J]. J. Chem. Phys, 1965, (42): 1309.

Phase Diagram of NaBr—RbBr System

WANG Xue-Jun, FANG Jian-hui, XU Jin, CHEN Nian-yi

(Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China)

Abstract: The data of known phase diagrams of molten salt systems of halides of univalent elements have been processed by atomic parameter—pattern recognition method (PIS method). It is found that the solid solution formers and solid solution nonformers are distributed in different regions in a hyperspace spanned by ionic radii and Bansanov's electronegativities of constituent elements. Based on the criterion found, NaBr—RbBr system is predicted as a solid solution former. And this has been confirmed by our experimental results. Based on these results, the thermodynamic evaluation of NaBr—RbBr system have been performed.

Key words: Molten salt diagram; Pattern recognition; Thermodynamic evaluation

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk