

УДК 544.1:546.1 - 143

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ НИТРИТОВ И НИТРАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Новожилов А.Л., Федотова Н.Н.

Северокавказский Государственный Технический Университет

Используя модифицированную нами формулу Л.П. Филиппова, впервые оценены гипотетические критические температуры расплавленных нитритов и нитратов одновалентных металлов и рассчитаны их плотности во всей экспериментально исследованной области температур. Установлена практическая идентичность расчетных и экспериментальных данных.

С целью расчета плотности расплавленных галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) в работе [2] мы модифицировали уравнение Л.П. Филиппова [5]

$$\frac{r}{r_c} = A - B \frac{T}{T_c}, \quad (1)$$

предложенное для расчета плотности органических жидкостей, которое в нашей записи имеет вид

$$\frac{r}{r_c} = 11 - 9 \frac{T}{T_c}. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) позволяют получить ряд простых расчетных соотношений для нахождения r_c и T_c , а также коэффициентов термического расширения (a) расплавов:

$$r_c = 0,0909 \left[r - \frac{r_1 - r_2}{T_1 - T_2} \cdot T \right] = \quad (3)$$

$$0,0909 \left[r - \frac{T dr}{dT} \right] = 0,0909 \cdot r_0$$

$$T_c = 0,8182 \left[T - \frac{T_1 - T_2}{r_1 - r_2} \cdot r \right] = \quad (4)$$

$$-9 \left[\frac{r_c}{dr/dT} \right] = 0,8182 \cdot T_B$$

$$a = \frac{dr}{rdT} = \frac{9r_c}{rT_c}. \quad (5)$$

В этих уравнениях A и B - постоянные, r_c и T_c - критические плотности и температуры, r и T - их текущие значения, r_0 и T_B - плотность расплавов при 0, К и температура Бойля соответственно.

В настоящей работе сделана попытка применить уравнение (2) для расчета плотности расплавленных нитритов и нитратов одновалентных металлов. Однако решение поставленной задачи требует прежде всего знаний критических параметров r_c и T_c , которые в литературе практически отсутствуют. В справочнике [1] приводятся эти значения для ГЩМ и нитратов щелочных металлов и таллия, вычисленные на основе закона соответственных состояний. Однако, сравнение с данными для ГЩМ, приведенными в [3,6,7,8], показывает, что T_c явно занижены, а r_c - сильно завышены. Кроме того, если даже для ГЩМ опубликованные значения критических параметров до сих пор не получили прямого экспериментального подтверждения, то еще более сложная ситуация возникает для термически распадающихся солей, к каковым относятся нитриты и нитраты одновалентных металлов. Для этих расплавов критические параметры являются чисто гипотетическими. Поэтому применение уравнения (2) будет являться корректным только в случае термодинамического подобия рассматриваемых солей и галогенидов щелочных металлов, данные для которых были опубликованы нами ранее [2]. Одинаковые значения приведенных параметров $T_{np} = T/T_c$ и $r_{np} = r/r_c$ будут определять соответственные состояния. Мы проверили реальность существования термодинамического подобия расплавов, рассчитав при соответствующих температурах значения r_{i0} ($\dot{O}_{i0} = 0,4$ и $0,6$) по справочным данным [4] и установили факт их практического равенства с вычисленными по уравнению (2). В то же время, например, щелочные металлы не являются термодинамически подобными указан-

ным солям и не подчиняются уравнению (2). Поэтому, вначале мы оценили параметры ρ_c (уравнение 3) и T_c (уравнение 4), а затем при-

ступили к расчету температурной зависимости плотности расплавленных нитритов и нитратов.

В таблице 1 представлены вычисленные значения параметров ρ_c и T_c .

Таблица 1. Критические параметры расплавов нитритов и нитратов одновалентных металлов.

соль	T_c , К	ρ_c , г/см ³	соль	T_c , К	ρ_c , г/см ³
NaNO ₂	2441	0,2023	RbNO ₃	2567	0,2772
KNO ₂	2686	0,1970	CsNO ₃	2541	0,3291
LiNO ₃	3099	0,1880	AgNO ₃	3573	0,4049
NaNO ₃	2655	0,2109	TlNO ₃	2534	0,5276
KNO ₃	2598	0,2104			

Таблица 2 иллюстрирует воспроизводимость экспериментальных данных [4] по плотности расчетным уравнением (2) при минимальной и максимальной температуре исследованного интервала. Из таблицы 2 видно, что расчетные и экспериментальные значения плотности в точности совпадают.

Таким образом, установленное термодинамическое подобие нитритов, нитратов и галогенидов одновалентных металлов позволило оценить критические параметры этих солей и описать данные по плотности единым уравнением в широкой области температур.

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных значений плотности ρ (г/см³) расплавленных нитритов и нитратов одновалентных металлов.

Соль	Интервал температур, К	ρ_{\min} (расчет)	ρ_{\min} (эксп.)	ρ_{\max} (расчет)	ρ_{\max} (эксп.)
NaNO ₂	570 – 720	1,800	1,801	1,688	1,689
KNO ₂	710 – 750	1,698	1,698	1,672	1,672
LiNO ₃	550 – 690	1,768	1,768	1,691	1,691
NaNO ₃	590 – 700	1,898	1,898	1,819	1,820
KNO ₃	620 – 870	1,863	1,863	1,680	1,681
RbNO ₃	590 – 760	2,476	2,476	2,310	2,310
CsNO ₃	690 – 760	2,816	2,816	2,734	2,734
AgNO ₃	490 – 600	3,354	3,954	3,842	3,842
TlNO ₃	480 – 560	4,904	4,905	4,754	4,755

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. // Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка. 1974. С. 991.
2. Новожилов А.Л., Поволоцкий А.В. // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 824.
3. Скрипов В.П., Файзуллин М.З., Штейнерт А.В.// Журнал физической химии. 1987. Т. 61. №2. С.344.

4. Справочник по расплавленным солям/Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1971. Т. 1. – 168 с.
5. Филиппов Л.П. // Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1973. В. 2. С. 133.
6. Kirshenbaum A.D., Chill J.A., Mc Gonigal P.J., Grosse A.V.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. №10. P. 1287.
7. Kohler F.//Monatsh. Chem. 1972. В. 130. №13. S. 685.
8. Mc Gonigal P.J.//J. Phys. Chem. 1963. V. 67. №9. p. 1931.

**CRITICAL PARAMETERS AND CALCULATION OF DENSITY OF THE MELTED NITRITES
AND NITRATES OF MONOVALENT METALS**

Novozhilov A.L., Fedotova N.N.

Using the formula of L.P.Filippov modified by us, hypothetical critical temperatures of the melted nitrites and nitrates of monovalent metals for the first time are evaluated and their densities in all experimentally probed range of temperatures are calculated. Practical identity calculated and experimental data is fixed.