

РАСЧЕТ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ИОННЫХ МЕЗОФАЗ В ПРИБЛИЖЕНИИ МОДЕЛИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Т. А. Мирная, В. Д. Присяжный

Интерес к исследованию расплавов солей карбоновых кислот обусловлен их способностью образовывать солевые мезофазы или ионные жидкие кристаллы. В наиболее полном виде основные результаты, полученные в этой области, обобщены в работе [1]. Если применительно к расплавам индивидуальных солей карбоновых кислот имеются некото-

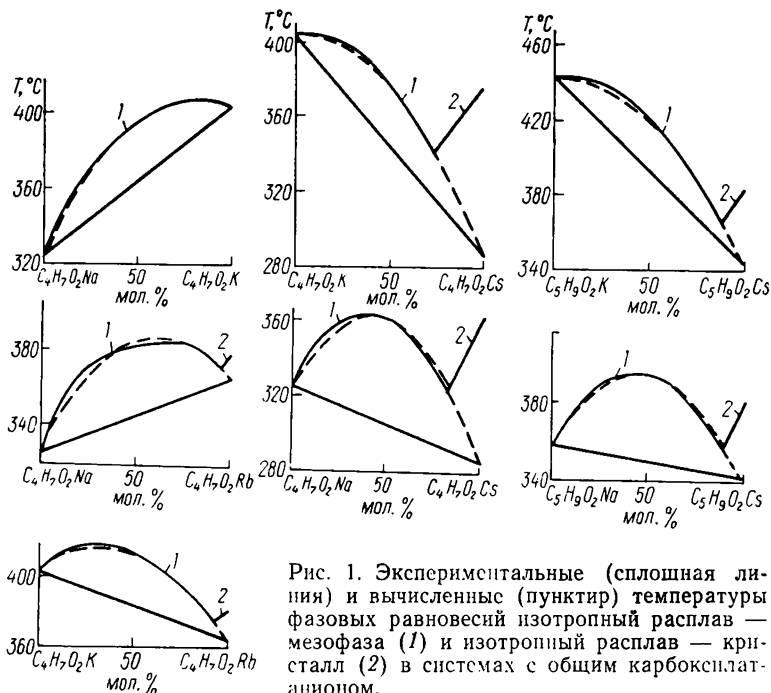


Рис. 1. Экспериментальные (сплошная линия) и вычисленные (пунктир) температуры фазовых равновесий изотропный расплав — мезофаза (1) и изотропный расплав — кристалл (2) в системах с общим карбоксилат-анионом.

рые сведения, относящиеся к их физико-химическим свойствам и строению, то для смешанных расплавов физико-химические исследования мезофаз не проводили.

Цель настоящей работы — получить характеристику термической устойчивости мезофаз в бинарных расплавах, содержащих карбоксилат-анион как общий ион. Для этого нами изучены температуры фазовых равновесий изотропный расплав — мезофаза в бинарных системах: $C_4H_7O_2Na - C_4H_7O_2K$, $C_4H_7O_2Na - C_4H_7O_2Rb$, $C_4H_7O_2Na - C_4H_7O_2Cs$, $C_4H_7O_2K - C_4H_7O_2Rb$, $C_4H_7O_2K - C_4H_7O_2Cs$, $C_5H_9O_2Na - C_5H_9O_2Cs$, $C_5H_9O_2K - C_5H_9O_2Cs$. Предполагалось не только получить экспериментальные данные по температурам просветления $T_{пр}$ в перечисленных бинарных системах, но и, исходя из существующих моделей ионных расплавов [2], установить общие закономерности, определяющие термическую стабильность мезогенных систем, для которых определяющими межчастичными взаимодействиями являются кулоновские и поляризационные силы.

Применяемая методика эксперимента описана ранее [3], исходные соли готовили с учетом рекомендованных мер предосторожности [4].

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости температуры просветления бинарных систем. В смешанных расплавах, содержащих немезоморфный компонент, скрытую $T_{пр}$ последнего определяли методом экстраполяции [5]. Общим для всех исследованных смешанных расплавов являются значительные положительные отклонения от

линейности $T_{\text{пр}}$, причем совершенно отчетливо проявляется качественная связь между отклонением $T_{\text{пр}}$ от аддитивности и размерами катионов.

В классических бинарных жидкокристаллических системах с эвтектическим типом диаграммы плавкости обнаружено линейное изменение $T_{\text{пр}}$ в зависимости от состава или очень незначительные отклонения ее от линейности в системах с сильно различающимися молярными объемами компонентов. Такому концентрационному изменению $T_{\text{пр}}$ в молекулярных жидкокристаллических смесях дано удовлетворительное теоретическое объяснение в работе [6]. В литературе описан ряд бинарных молекулярных мезогенных систем, для которых характерно выраженное химическое взаимодействие между компонентами [7]. В этих системах наблюдаются заметные положительные отклонения $T_{\text{пр}}$ от аддитивности. Такое возрастание термической стабильности жидкокристаллической фазы обусловлено дополнительной энергией стабилизации за счет донорно-акцепторного взаимодействия и может быть удовлетворительно описано в приближении усовершенствованной модели твердых растворов [7].

Развитие подхода [7] применительно к ионным мезоморфным расплавам требует прежде всего учета особенностей солевых расплавов как систем, содержащих разноименнозаряженные частицы — катионы и анионы. С этой точки зрения рационально использовать вместо понятия «мезогенное соединение» понятие «мезогенный ион» (мезоген-ион) как ион, который в зависимости от параметров противоиона определяет явные или скрытые мезоморфные свойства соединения или многокомпонентной системы.

С учетом сказанного рассмотрим в приближении усовершенствованной модели твердых растворов мезогенную систему $A^+X^- - B^+X^-^*$, где X^- — мезоген-ион. Предположим, что катионы и анионы расположены в узлах трехмерной решетки, которую можно разбить на две подрешетки $\{a\}$ и $\{b\}$. Каждое катионное место подрешетки $\{a\}$ или $\{b\}$ окружено z эквивалентными соседними местами катионов B^+ или A^+ соответственно. Переход жидкий кристалл — изотропный расплав соответствует переходу упорядоченная фаза — разупорядоченная фаза. Введем параметр порядка P ($0 \leq P \leq 1$), так что если $P=1$, то все катионы A^+ занимают места подрешетки $\{a\}$, а при $P=0$ катионы A^+ и B^+ расположены беспорядочно, то есть реализуется разупорядоченная фаза (изотропный расплав). Пусть N — общее число катионных мест в решетке, тогда число катионных мест подрешеток $\{a\}$ и $\{b\}$ равно $N/2$. Обозначим x_A — мольная доля компонента A^+ в смеси; x_B — мольная доля компонента B^+ в смеси, тогда $x_A + x_B = 1$.

С учетом параметра P для бинарной смеси, если $0 \leq x_A \leq 1/2$, вероятность нахождения катиона A^+ в подрешетке $\{a\}$ будет равна $1/2x_A(1+P)$, а в подрешетке $\{b\}$ $1/2x_A(1-P)$; вероятность нахождения катиона B^+ в подрешетке $\{a\}$ равна $1/2(x_B - x_AP)$, а в подрешетке $\{b\}$ $1/2(x_B + x_AP)$; вероятность нахождения катиона A^+ в подрешетке $\{a\}$, а катиона B^+ в подрешетке $\{b\}$ равна $1/4x_A(1+P)(x_B + x_AP)$; вероятность нахождения катиона A^+ в подрешетке $\{b\}$, а катиона B^+ в подрешетке $\{a\}$ равна $1/4x_A(1-P)(x_B - x_AP)$. Подобные выражения можно получить, если $0 \leq x_B \leq 1/2$. Обозначив число катионов A^+ и B^+ в подрешетке $\{a\}$ как A^a и B^a соответственно, а в подрешетке $\{b\}$ — A^b и B^b , получим следующие выражения:

$$A^a = (N/2)x_A(1+P); \quad B^a = (N/2)(x_B - x_AP);$$

$$A^b = (N/2)x_A(1-P); \quad B^b = (N/2)(x_B + x_AP).$$

Учитывая изложенное, вычислим энтропию бинарной смеси состава (x_A, x_B) :

* Развиваемый подход в равной мере применим и для систем типа $A^+X^- - A^+Y^-$, где X^- и Y^- — разные мезоген-ионы.

$$S = k \ln \frac{(N/2)! (N/2)!}{A^a! B^a! A^b! B^b!} = - \frac{Nk}{2} [x_A (1+P) \ln x_A (1+P) + (x_B - x_A P) \times \\ \times \ln(x_B - x_A P) + x_A (1-P) \ln x_A (1-P) + (x_B + x_A P) \ln(x_B + x_A P)]. \quad (1)$$

Энергию бинарной системы U можно выразить в виде суммы энергий взаимодействия пар ионов. Пусть u_{AA} — энергия взаимодействия двух ближайших катионов A^+ ; u_{BB} — двух ближайших катионов B^+ ; u_{AB} — двух ближайших катионов A^+ и B^+ ; U_X — сумма энергий взаимодействия между анионами и между анионами и катионами в трехмерной жидкокристаллической решетке:

$$U = \frac{Nz}{2} [u_{AA} x_A^2 (1 - P^2) + u_{AB} (2x_A x_B + 2x_A^2 P^2) + u_{BB} (x_B^2 - x_A^2 P^2)] + \\ + U_X = \frac{Nz}{2} [(u_{AA} x_A^2 + 2u_{AB} x_A x_B + u_{BB} x_B^2) - 2x_A^2 P^2 (1/2u_{AA} + \\ + 1/2u_{BB} - u_{AB})] + U_X.$$

Обозначим $1/2(u_{AA} + u_{BB}) - u_{AB} = u \geq 0$, где u — энергия стабилизации, то есть изменение энергии взаимодействия между двумя катионами при образовании смеси. В реальных системах возможно $u < 0$, что определяет дестабилизацию мезофазы и приводит к отрицательным отклонениям $T_{пр}$.

Окончательно для энергии бинарной жидкокристаллической системы имеем

$$U = \frac{Nz}{2} [(u_{AA} x_A^2 + 2u_{AB} x_A x_B + u_{BB} x_B^2) - 2x_A^2 P^2] + U_X. \quad (2)$$

Предположим, что при температуре $T_0 = x_A T_A + x_B T_B$, где T_A и T_B — скрытые или явные $T_{пр}$ компонентов $AХ$ и $BХ$, $P=1$. Для этой температуры, если образование раствора происходит без изменения объема смеси, свободную энергию Гиббса запишем в виде $G_0 = U_0 - T_0 S_0$, где $U_0 = zNu_{AB} x_A + \frac{zN}{2} [u_{BB} (x_B^2 - x_A^2)] + U_X$; $S_0 = -\frac{kN}{2} [2x_A \ln 2x_A + (x_B - x_A) \ln(x_B - x_A)]$.

При температурах выше T_0 изменение свободной энергии Гиббса определяется процессом смешения катионов двух сортов. Поэтому значение G_0 при температуре T_0 примем за стандарт и рассмотрим влияние смешения на изменение свободной энергии Гиббса ΔG по отношению к G_0 .

Когда температура превышает T_0 , параметр P уменьшается, при этом энергия и энтропия системы изменяются от U_0 и S_0 до U и S , соответственно уравнениям (1) и (2). В этом случае

$$\Delta G = (U - U_0) - (T - T_0)(S - S_0). \quad (3)$$

Фазовому переходу из мезофазы с $P \neq 0$ в изотропный расплав с $P=0$ соответствует теоретическая температура просветления T , кроме того, вблизи фазового перехода при $P \rightarrow 0$ соблюдается условие $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right) \rightarrow 0$, которое запишем, учитывая уравнения (1) — (3):

$$\frac{4x_A^2 uz}{k(T - T_0)} = \frac{1}{P} \ln \frac{(1+P)(x_B + x_A P)}{(1-P)(x_B - x_A P)}. \quad (4)$$

После некоторых преобразований уравнения (4) при условии $P \rightarrow 0$ выражение для теоретической $T_{пр}$ жидкокристаллической смеси получаем в виде

$$T = x_A T_A + x_B T_B + 4x_A x_B T_c. \quad (5)$$

где $T_c = zu/2k$.

Отклонения от линейности температуры просветления описывает последний член выражения (5). Его значение зависит от знака и величины u ; то есть от изменения энергии взаимодействия двух катионов при образовании бинарной системы или энергии стабилизации (дестабилизации) мезофазы.

Энергии смешения $\Delta H_{см}$ для рассматриваемых систем не определяли экспериментально, однако, учитывая [2], можно показать, что при $u \geq 0$ в бинарной смеси $\Delta H_{см} = -Nzu(x_A x_B + x_A^2 P^2)$, то есть их значе-

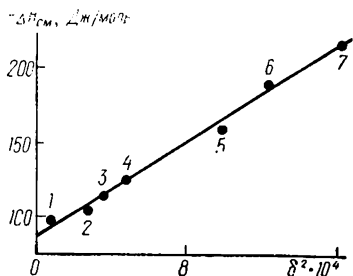


Рис. 2. Зависимость энергии смешения $\Delta H_{см}$ от параметра межкатионного взаимодействия δ^2 для бинарных мезоморфных расплавов, содержащих карбоксилаты щелочных металлов в эквимолярном отношении: 1 — $C_4H_7O_2K-C_4H_7O_2Rb$; 2 — $C_5H_9O_2K-C_5H_9O_2Cs$; 3 — $C_4H_7O_2K-C_4H_7O_2Cs$; 4 — $C_4H_7O_2K-C_4H_7O_2Na$; 5 — $C_4H_7O_2Na-C_4H_7O_2Rb$; 6 — $C_5H_9O_2Na-C_5H_9O_2Cs$; 7 — $C_4H_7O_2Na-C_4H_7O_2Cs$.

ния можно оценить по величине T_c . При $x_A = x_B = 0,5$ получим $T_c = T - (0,5 T_A + 0,5 T_B)$, где T — экспериментальная $T_{пр}$.

По полученным значениям T_c построены модельные кривые зависимости температуры просветления от состава бинарной системы по уравнению (5) (см. рис. 1, пунктирная линия). Как видно из рисунка, соответствие между температурами просветления, определенными экспериментально и вычисленными, достаточно хорошее. Из значений T_c определим мольные энергии стабилизации мезофазы Nzu и энергии смешения бинарных систем эквимолярного состава при $P=0$ по уравнению $4\Delta H_{см} = -Nzu = -2NkT_c$.

Поскольку в смешанных ионных расплавах энергия смешения определяется параметрами ионов, проанализируем T_c и пропорциональные ей энергии смешения мезофаз, используя модифицированный параметр взаимодействия Тобольского [8]. На рис. 2 представлена зависимость вычисленных энергий смешения $\Delta H_{см}$ для эквимолярных бинарных систем от параметра межкатионного взаимодействия δ^2 : $\delta^2 = \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2$, где d_1 и d_2 — межкатионные катион-анионные расстояния в компонентах AX и BX*.

Как видно из рисунка, существует линейная корреляция между энергией смешения мезоморфных расплавов и параметром межкатионного взаимодействия. Полученный факт следует, видимо, рассматривать как результат определяющего вклада кулоновского отталкивания в формирование мезофазы в бинарных солевых расплавах, содержащих мезоген-ион. В отличие от корреляционных зависимостей для энергий смешения ионных немезоморфных систем $\Delta H_{см} = f(\delta^2)$ [8] в случае ион-мезогенных систем наблюдается некоторая остаточная отрицательная энергия смешения при $\delta^2 = 0$ (см. рис. 2). Этот факт, видимо, свидетельствует о дополнительном понижении энергии системы вследствие изменения поляризационных взаимодействий при смешении мезоморфных расплавов карбоксилатов щелочных металлов.

В заключение отметим, что применение модели ионных твердых растворов позволяет не только описать экспериментально наблюдаемые концентрационные зависимости $T_{пр}$ в бинарных расплавах карбоксилатов щелочных металлов, но и дает возможность установить определяющий вклад межкатионных взаимодействий в энергию стабилизации ион-мезогенной системы.

* Для расчета величины d были использованы значения радиусов оболочек отталкивания катионов по Гольдшмидту и значения радиусов оболочек отталкивания анионов карбоновых кислот из работы [4].

1. Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Металлургия, 1982.—376 с.
2. Строение расплавленных солей /Под ред. Е. А. Укше.— М.: Мир, 1966.—431 с.
3. Присяжный В. Д., Мирный В. Н., Мирная Т. А. Температурный интервал мезофазы в системах, содержащих бутираты, нитраты и ацетаты лития и калия.— Журн. неорганич. химии, 1983, 28, № 1, с. 253—255.
4. Duruz J. J., Michels H. J., Ubbelohde A. R. Molten fatty acid salts as model ionic liquids.— Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1971, vol. 322, p. 281—299.
5. Lohar J. M., Shan D. S. Studies in mixed mesomorphism: determination of latent transition temperatures by extrapolation.— Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1974, 28, N 3, p. 293—309.
6. Humphries R., Luckhurst G. A statistical theory of liquid crystalline mixtures.— Chem. Phys. Lett., 1973, 23, N 4, p. 567—570.
7. Iida Y. Thermal stability enhancement of liquid-crystal phase by charge-transfer interaction in binary mixtures.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, 55, N 1, p. 313—314.
8. Braunstein J. Statistical thermodynamics of molten salts and concentrated aqueous electrolytes.— In: Ionic interactions /Ed. by S. Petrucci.— New York; London: Academic Press, 1971, vol. 1, p. 179—260.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 18.03.83

УДК 669.713.7

ПРИРОДА ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКИЙ АЛЮМИНИЙ — КРИОЛИТКРЕМНЕЗЕМНЫЙ РАСПЛАВ

Д. В. Прутков, В. П. Пирожкова, А. П. Хвалин, Р. В. Чернов, Ю. К. Делимарский

В работах [1, 2] установлено, что скорость алюмотермического восстановления кремнезема, растворенного в криолитглиноземном расплаве, ограничивается наличием на поверхности раздела металл — электролит твердого пассивирующего слоя, состоящего из труднорастворимых промежуточных продуктов взаимодействия, которые образуются в результате стадийного протекания процесса восстановления. Изложенные представления позволили объяснить все основные кинетические особенности взаимодействия кремнеземсодержащего расплава с жидким алюминием, однако вопрос о химической природе соединений, входящих в состав пассивирующего слоя, оставался невыясненным. Поэтому необходимо было получить более детальные сведения о составе реакционно-го слоя, образующегося на границе раздела фаз данной системы.

Методика и аппаратное оформление эксперимента описаны в работе [2]. Объектом исследования служили образцы плавок с концентрацией SiO_2 3 и 10 мас. % при выдержке 0,5 и 1 ч и температуре 900° (криолитовое отношение 1,7). Содержание Al_2O_3 в расплаве было постоянным (2,5—3,0 мас. %). Полученные образцы разрезали вдоль тигля на шлифовально-разрезном станке «Minoscar-2» и готовили шлифы по существующим методикам [3]. Для исследования образовавшихся фаз использовали петрографический и микрорентгеноспектральный методы анализа.

Петрографическое исследование проводили в отраженном и проходящем свете на микроскопах МБИ-6, МБС-2 и МИН-8 при увеличениях от 100 до 1000. В отраженном свете (на шлифах) определяли наличие неметаллических и металлических фаз и их микроструктуру. В проходящем свете уточняли форму, размеры, окраску и измеряли оптические константы выделенных из шлифа фаз для их идентификации. Поэлементный состав фаз устанавливали рентгеноспектральным анализом на микрозонде MS-46. При изучении химического состава фаз на шлифе с целью стабилизации электронного пучка зонда образцы напыляли пленкой меди толщиной ~ 30 Å. Напылению подвергали также и эталоны чистых веществ. Кроме того, проводили рентгеноспект-