

УДК 541.123.3+541.48:543.572.3

**ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЁМА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ГАЛОГЕНИДОВ
S¹-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ:
АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ, РАСЧЁТ И ВЗАИМОСВЯЗЬ**

И. К. Гаркушин, Г. И. Замалдинова, Е. И. Фролов, А. И. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, Россия

E-mail: rolov_zhenya@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.05.2012 г.

При использовании низкотемпературных смесей из галогенидов s¹-элементов в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов в тепловых аккумуляторах большое значение имеет величина изменения объёма при плавлении (δV , %), которую можно рассчитать по формуле [1]:

$$\delta V = ((V_{\text{к}} - V_{\text{ж}}) / V_{\text{к}}) \cdot 100\% = (\Delta V / V_{\text{к}}) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $V_{\text{к}}$ – объём твёрдого вещества (или смеси) при температуре плавления; $V_{\text{ж}}$ – объём жидкости при температуре плавления (вещества или смеси); ΔV – разность объёмов в жидком и твёрдом состояниях вещества (смеси) при температуре плавления.

Определение δV необходимо, так как все галогениды (табл. 1) увеличиваются в объёме при плавлении, следовательно, при плавлении будут увеличиваться в объёме и смеси галогенидов. Поэтому при заправке смесями химических источников тока и тепловых аккумуляторов необходимо оставлять долю свободного объёма не только на расширение смеси в твёрдом состоянии (в том числе при переходе из одной кристаллической структуры к другой) и жидком состоянии, но и дополнительно на увеличение объёма составов при плавлении. Однако в литературе [2, 3] приводятся данные по увеличению объёма при плавлении не для всех галогенидов s¹-элементов (см. табл. 1).

Ключевые слова: изменение объёма, галогениды щелочных металлов, электролиты для химического источника тока, теплоаккумулирующие материалы.

An important feature when using low-melting mixtures of halides of s-elements as a refiner of electrolytes for chemical power sources and thermal storage materials in thermal batteries is the amount of volume increase in the melting process which can be calculated by the formula [1]:

$$\delta V = ((V_{\text{к}} - V_{\text{ж}}) / V_{\text{к}}) \cdot 100\% = (\Delta V / V_{\text{к}}) \cdot 100\%, \quad (1)$$

where $V_{\text{к}}$ – the volume of a solid substance (or mixture) at the melting temperature; $V_{\text{ж}}$ – the volume of liquid at the melting temperature (substance or mixture); ΔV – volume difference in the liquid and solid states of the substance.

Identification of δV is necessary because all the halides increase their volume, therefore melting increases the mixture of halides volume. So, when filling chemical power sources and storage heaters by mixtures it is necessary to keep a share of the free volume not only for expansion of the mixture in the solid (including the transition from one crystal structure to another) and liquid state, but also for increasing of the melting compounds volume. But, in the literature [2,3] provides data on the increase volume in the melting is not for everyone halides s-elements (table 1).

Key words: Volume change, halides of alkaline metals, electrolytes for chemical sources of the current, heat-accumulating materials.

В данной работе проведено аналитическое описание изменения объёма при плавлении для горизонтальных и вертикальных рядов галогенидов s¹-элементов (табл. 1) с целью расчёта недостающих значений δV , которые необходимы для расчёта δV в бинарных смесях галогенидов.

Аналитическое описание изменения объёмов в рядах $M\Gamma = f(Z(\Gamma))$, $M\Gamma = f(Z(M))$ и $M\Gamma = f(\delta V(MCl))$ проведено с помощью пакетов про-

грамм Table Curve 2D производства фирмы Jandel scientificTM и Microsoft Excel для Windows 98 производства фирмы Microsoft CorporationTM. Получен ряд уравнений (табл. 2) для расчёта увеличения объёмов при плавлении галогенидов рубидия, цезия, франция и астатидов s¹-элементов. Числовые значения расчётных δV приведены в табл. 2.

Выбор наиболее достоверных результатов по различным уравнениям проводили по методу наи-

Таблица 1

Увеличение объёма при плавлении (δV , %) галогенидов s¹-элементов [2, 3]

| Анион | Катион | | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Rb ⁺ | Cs ⁺ | Fr ⁺ |
| F ⁻ | 31.7 | 28.2 | 19.8 | – | – | – |
| Cl ⁻ | 25.0 | 23.0 | 16.8 | 13.4 | 9.8 | – |
| Br ⁻ | 22.1 | 21.2 | 16.0 | 12.8 | – | – |
| I ⁻ | 20.2 | 19.2 | 15.0 | 12.3 | – | – |
| At ⁻ | – | – | – | – | – | – |

Таблица 2

Уравнения зависимостей и расчётные значения δV галогенидов s¹-элементов

| Галогениды | Уравнения (номер) и коэффициент корреляции | Соединение и расчётное значение δV , % |
|------------|---|--|
| Фториды | 1. $\delta V = 12.0035 + 0.0098 \cdot (\delta V(\text{MCl}))^2 \cdot \ln(\delta V(\text{MCl}))$ ($R^2 = 0.99998$)* | RbF; 16.6 CsF; 14.2 |
| | 2. $(\delta V)^{-1} = 0.03 + 0.0003 \cdot Z \cdot \ln Z - 8.3 \cdot 10^{-6} \cdot Z^2$ ($R^2 = 0.94235$)** | FrF; 11.9 |
| Хлориды | 3. $(\delta V)^{-1} = 0.0387 + 0.0001 \cdot Z^2 - 2.2 \cdot 10^{-5} \cdot Z^2 \cdot \ln Z$ ($R^2 = 0.97522$)** | FrCl; 8.6 |
| Бромиды | 4. $(\delta V)^{-1} = 0.5757 + 0.0450 \cdot (\delta V(\text{MCl})) - (0.2132 \cdot (\delta V(\text{MCl})/\ln(\delta V(\text{MCl})))$ ($R^2 = 0.99999$)* | CsBr; 9.9 |
| | 5. $\ln(\delta V) = 3.1389 - 0.0064 \cdot Z \cdot \ln Z + 0.0002 \cdot Z^2$ ($R^2 = 0.96879$)** | FrBr; 7.4 |
| Йодиды | 6. $\ln(\delta V) = 0.4392 - 0.0001 \cdot (\delta V(\text{MCl}))^{2.5} + 0.5867 \cdot (\delta V(\text{MCl}))^{0.5}$ ($R^2 = 0.99999$)* | CsI; 9.5 |
| | 7. $(\delta V)^{-1} = 0.0463 + 0.0024 \cdot Z - 0.0023 \cdot Z^{0.5} \cdot \ln Z$ ($R^2 = 0.97529$)** | FrI; 6.4 |
| LiI | 8. $(\delta V)^{-1} = 0.0444 + 2.1 \cdot 10^{-6} \cdot Z^2 - (0.3505/Z^{1.5})$ ($R^2 = 0.99999$)** | LiAt; 16.9 |
| NaI | 9. $\delta V = 24.8259 - 0.1055 \cdot Z + 35035.519 \cdot e^{-Z}$ ($R^2 = 0.99985$)** | NaAt; 15.9 |
| KI | 10. $\ln(\delta V) = 2.8466 - 3.59 \cdot 10^{-4} \cdot Z^{1.5} + 1205.3839 \cdot e^{-Z}$ ($R^2 = 0.99999$)** | KAt; 13.0 |
| RbI | 11. $(\delta V)^{-1} = 0.0692 + (0.0009 \cdot Z/\ln Z) - 102.6102 \cdot e^{-Z}$ ($R^2 = 0.99999$)** | RbAt; 11.9 |
| CsI | 12. $\delta V = 9.9754 - 0.0019 \cdot Z \cdot \ln Z + 34536.359 \cdot e^{-Z}$ ($R^2 = 0.99741$)** | CsAt; 9.3 |

Примечание. * – по зависимости $\delta V(\text{MГ}) = f(\delta V(\text{MCl}))$; ** – по зависимостям $\delta V(\text{MГ}) = f(Z(\text{Г}^-))$ и $\delta V(\text{MГ}) = f(Z(\text{M}^+))$.

меньших квадратов (МНК). Расчёт абсолютных отклонений и относительных ошибок (δ , %) проводили по формулам:

$$\Delta = F_{\text{эксп}} - F_{\text{расч}};$$

$$\delta = ((F_{\text{эксп}} - F_{\text{расч}}) / F_{\text{эксп}}) \cdot 100\%.$$

По каждой зависимости проведён расчёт в соответствии с МНК, согласно которому сумма квадратов отклонений оптимальных значений параметров должна быть минимальной [4–6]:

$$\sigma = (\sum(F_{\text{эксп}} - F_{\text{расч}})/m) \rightarrow \min,$$

где σ – среднеквадратичное отклонение, m – число исследуемых точек.

Анализ уравнений 1, 4, 6 (см. табл. 2) показывает, что при описании увеличения объёма фторидов, бромидов и йодидов в зависимости от увеличения объёма хлоридов (один из сравнительных методов расчёта по М. Х. Карапетьянцу [7]) наблюдается абсолютное отклонение в δV для всех точек фторидных и бромидных систем менее 1 %, и

а для йодидных систем – от 0.33 (KI) до 1.28 % (RbI) при высоком коэффициенте корреляции. Графики зависимостей 1, 4, 6 (см. табл. 2) приведены на рис. 1.

Анализ уравнений 2, 3, 5, 7 (см. табл. 2) и графических зависимостей увеличения объёмов галогенидов от лития до франция показывает на монотонное изменение δV в зависимости

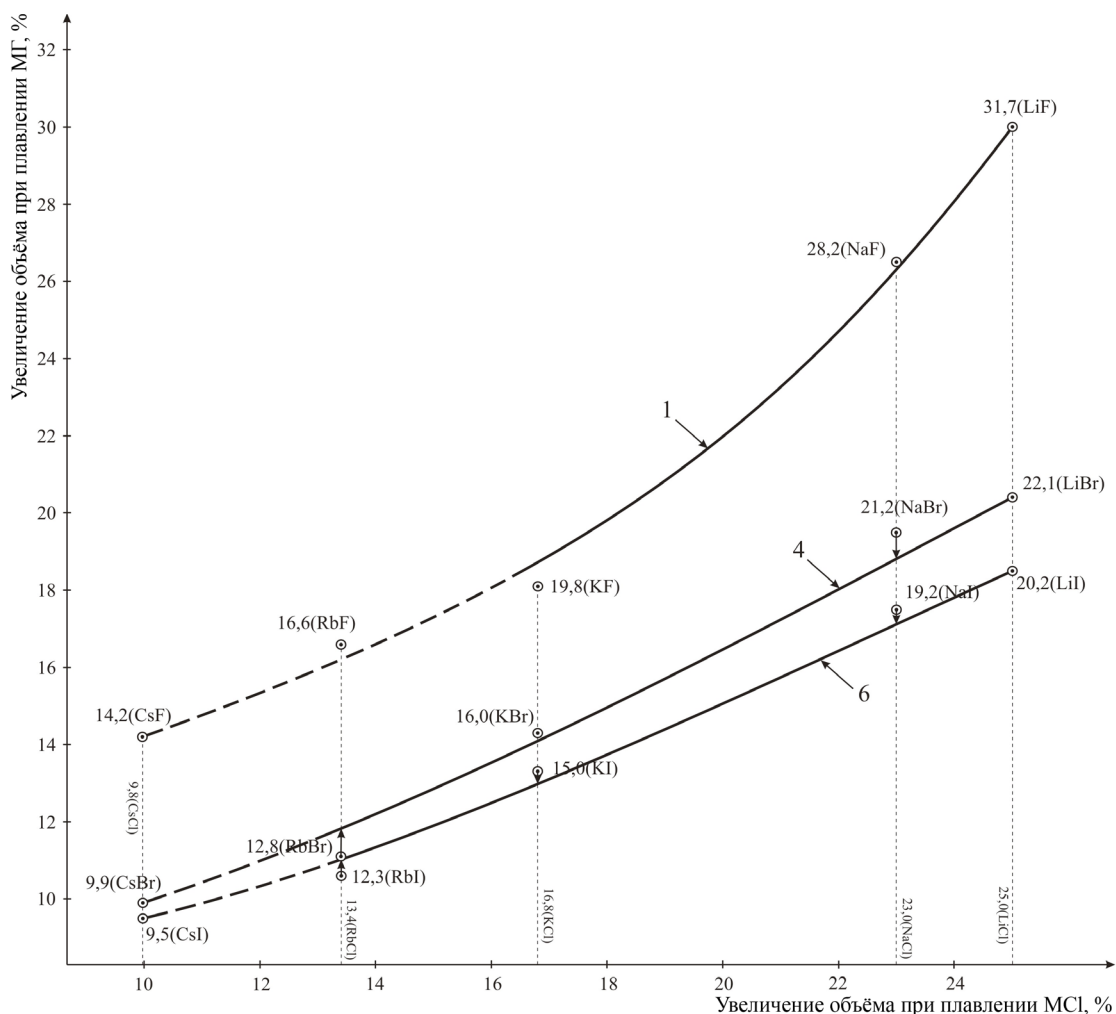


Рис. 1. Увеличение объема при плавлении МГ (М – s¹-элементы; Г – F, Br, I) от увеличения объема при плавлении МСI и прогноз на неизвестные значения

от порядкового номера s¹-элемента (рис. 2). Для уравнения 2 минимальное абсолютное отклонение δV для CsF (0.12 %), а максимальное – для KF (3.04 %). Для хлоридов (уравнение 3) минимальное абсолютное отклонение в δV у LiCl (0.27 %), максимальное – у CsCl (3.62 %).

Описание по уравнению 5 (см. табл. 2) показывает, что абсолютные отклонения в 0.43 % (CsBr) и 1.37 % (KBr) являются минимальным и максимальным соответственно. Для йодидов (уравнение 7) минимальное абсолютное отклонение изменения объема при плавлении у CsI (0.1 %), максимальное – у KI (1.03 %).

Анализ зависимостей (8–12, табл. 2) изменения увеличения объема галогенидов от порядкового номера галогена и графических зависимостей (рис. 3) показывает, что периодическое изменение можно описать монотонными кривыми и оценить изменение δV для астатидов. Зависимость δV для галогенидов цезия (уравнение 12, табл. 2) описана и построена с использованием данных, приведённых в табл. 3.

Для всех галогенидов абсолютные отклонения изменения объема при плавлении не превышают 1 % для каждой точки (см. рис. 3). Описание уравнениями 8–12 характеризуется более высоким

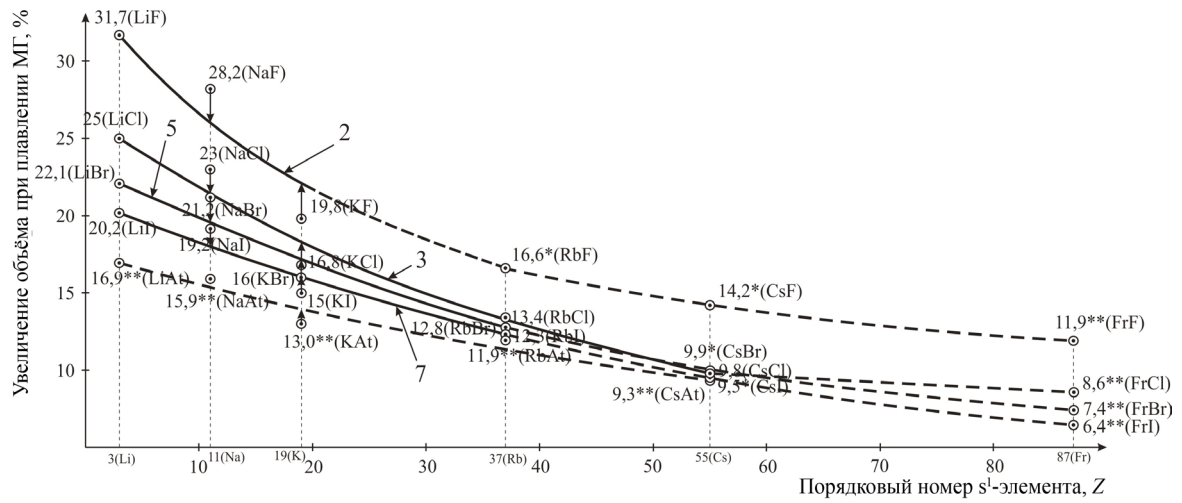


Рис. 2. Увеличение объёма при плавлении МГ (М – s¹-элементы; Г – F, Cl, Br, I) от порядкового номера s¹-элемента с данными прогноза. «*» – данные, полученные по взаимосвязи $\delta V(\text{MГ}) = f(\delta V(\text{MCl}))$; «**» – по взаимосвязи $\delta V(\text{MГ}) = f(Z(\Gamma))$ и $\delta V(\text{MГ}) = f(Z(\text{M}))$

Таблица 3

Увеличение объёма при плавлении (δV , %) галогенидов s¹-элементов по проведенному расчёту

| Анион | Катион | | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Rb ⁺ | Cs ⁺ | Fr ⁺ |
| F ⁻ | 31.7 | 28.2 | 19.8 | 16.6* | 14.2* | 11.9** |
| Cl ⁻ | 25.0 | 23.0 | 16.8 | 13.4 | 9.8 | 8.6** |
| Br ⁻ | 22.1 | 21.2 | 16.0 | 12.8 | 9.9* | 7.4** |
| I ⁻ | 20.2 | 19.2 | 15.0 | 12.3 | 9.5* | 6.4** |
| At ⁻ | 16.9** | 15.9** | 13.0** | 11.9** | 9.3** | |

Примечание. * – по зависимости $\delta V(\text{MГ}) = f(\delta V(\text{MCl}))$; ** – по зависимостям $\delta V(\text{MГ}) = f(Z(\Gamma))$ и $\delta V(\text{MГ}) = f(Z(\text{M}))$

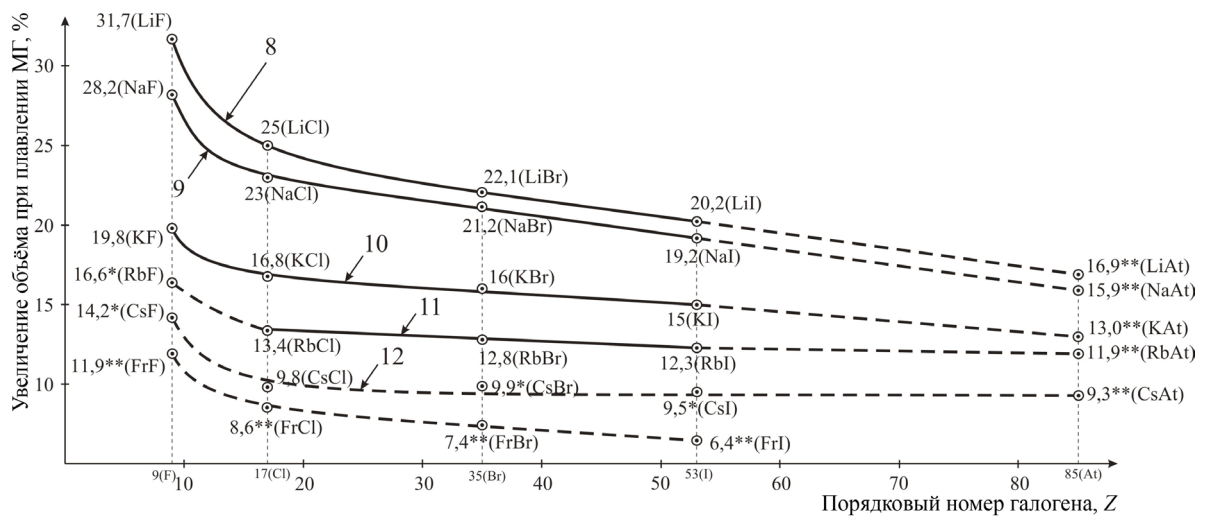


Рис. 3. Увеличение объёма при плавлении МГ (М – s¹-элементы; Г – F, Cl, Br, I) от порядкового номера галогенида и прогноз на неизвестные значения. «*» – данные полученные по взаимосвязи $\text{MГ} = f(\delta V(\text{MCl}))$; «**» – по взаимосвязи $\text{MГ} = f(Z(\Gamma))$ и $\text{MГ} = f(Z(\text{M}))$

коэффициентом корреляции, чем описание уравнениями 2, 3, 5, 7 (см. табл. 2).

Расчётные значения объёмов при плавлении для галогенидов рубидия, цезия, франция и аста- тидов сведены в табл. 3.

Данные, приведённые в табл. 3, в горизон- тальных и вертикальных рядах показывают сни- жение δV с увеличением порядковых номеров s¹- элементов и галогенов. Причем для галогенидов цезия от хлорида до астагида значения δV изме- няются незначительно. Наиболее резкий скачок в δV отмечается между фторидами и хлоридами s¹- элементов.

Важным в практическом отношении являет- ся значение увеличения объёмов при плавлении

двойных смесей из галогенидов. Увеличение объ- ёма при плавлении смесей рассчитаем по правилу аддитивности:

$$\delta V_{\text{см.}} = \omega_1 \cdot \delta V_1 + (1 - \omega_1) \cdot \delta V_2,$$

где $\delta V_{\text{см.}}$, δV_1 и δV_2 – увеличение объёма при пла- влении двухкомпонентной смеси, первого и второго компонента, соответственно, %; ω_1 – содержание первого компонента в смеси, мас. доля. Данные по составам эвтектических смесей и составов спла- вов с минимальной температурой плавления взяты из [8, 9].

Результаты расчётов δV для двойных систем из галогенидов приведены в табл. 4. Как видно, в двойных смесях максимальное увеличение объ-

Таблица 3

Расчётные значения увеличения объёма при плавлении двухкомпонентных систем

| Системы | Увеличение объёма при плавлении δV , % | Системы | Увеличение объёма при плавлении δV , % |
|-----------|--|-----------|--|
| LiF–NaF | 29.9 | NaI–CsI | 12.5 |
| LiF–KF | 20.7 | KI–RbI | 13.0 |
| LiF–RbF | 16.6 | KI–CsI | 11.3 |
| LiF–CsF | 12.0 | RbI–CsI | 10.3 |
| NaF–KF | 19.9 | LiF–LiCl | 26.4 |
| NaF–RbF | 16.2 | NaF–NaCl | 24.4 |
| NaF–CsF | 10.9 | KF–KCl | 16.9 |
| KF–RbF | 14.5 | RbF–RbCl | 13.5 |
| KF–CsF | 7.6 | CsF–CsCl | 9.8 |
| RbF–CsF | 11.4 | LiF–LiBr | 21.5 |
| LiCl–NaCl | 24.3 | NaF–NaBr | 22.1 |
| LiCl–KCl | 19.2 | KF–KBr | 16.3 |
| LiCl–RbCl | 17.2 | RbF–RbBr | 13.1 |
| LiCl–CsCl | 13.7 | CsF–CsBr | 9.8 |
| NaCl–KCl | 19.5 | LiF–LiI | 21.1 |
| NaCl–RbCl | 16.0 | NaF–NaI | 19.7 |
| NaCl–CsCl | 11.9 | KF–KI | 15.3 |
| KCl–RbCl | 14.4 | RbF–RbI | 12.6 |
| KCl–CsCl | 10.9 | CsF–CsI | 9.5 |
| RbCl–CsCl | 10.2 | LiCl–LiBr | 22.7 |
| LiBr–NaBr | 21.5 | NaCl–NaBr | 21.6 |
| LiBr–KBr | 19.3 | KCl–KBr | 16.3 |
| LiBr–RbBr | 16.9 | RbCl–RbBr | 12.9 |
| LiBr–CsBr | 14.5 | CsCl–CsBr | 9.8 |
| NaBr–KBr | 18.6 | LiCl–LiI | 22.2 |
| NaBr–RbBr | 16.5 | NaCl–NaI | 19.9 |
| NaBr–CsBr | 12.5 | KCl–KI | 15.5 |
| KBr–RbBr | 13.0 | RbCl–RbI | 12.7 |
| KBr–CsBr | 13.5 | CsCl–CsI | 9.5 |
| RbBr–CsBr | 10.1 | NaBr–NaI | 19.7 |
| LiI–KI | 18.4 | KBr–KI | 15.3 |
| LiI–RbI | 16.6 | RbBr–RbI | 12.5 |
| NaI–KI | 17.3 | CsBr–CsI | 9.6 |
| NaI–RbI | 15.1 | | |

емов при плавлении в системе LiF–NaF (29.9 %), минимальное – в системе KF–CsF (7.6 %).

Исходя из имеющихся значений (см. табл. 4) увеличения объёма при плавлении двухкомпонентных систем были описаны аналитически (табл. 5) следующие взаимосвязи: $\delta V(\text{Li}\Gamma\text{--M}\Gamma) = f(Z(\Gamma))$

(см. рис. 4); $\delta V(\text{Na}\Gamma\text{--M}\Gamma) = f(Z(\text{M}))$ (см. рис.5); $\delta V(\text{M}\Gamma_1\text{--M}\Gamma_2) = f(Z(\text{M}))$ (см. рис. 6, 7); $\delta V(\text{Li}\Gamma\text{--M}\Gamma) = f(Z(\text{M}))$ (см. рис. 8); $\delta V(\text{Na}\Gamma\text{--M}\Gamma) = f(Z(\Gamma))$ (см. рис. 9) и $\delta V(\text{Li}(\text{Na})\Gamma\text{--M}\Gamma) = f(\delta V(\text{M}\Gamma))$ (см. рис. 10, 11). Рассчитанные по этим зависимостям числовые значения δV приведены в табл. 5.

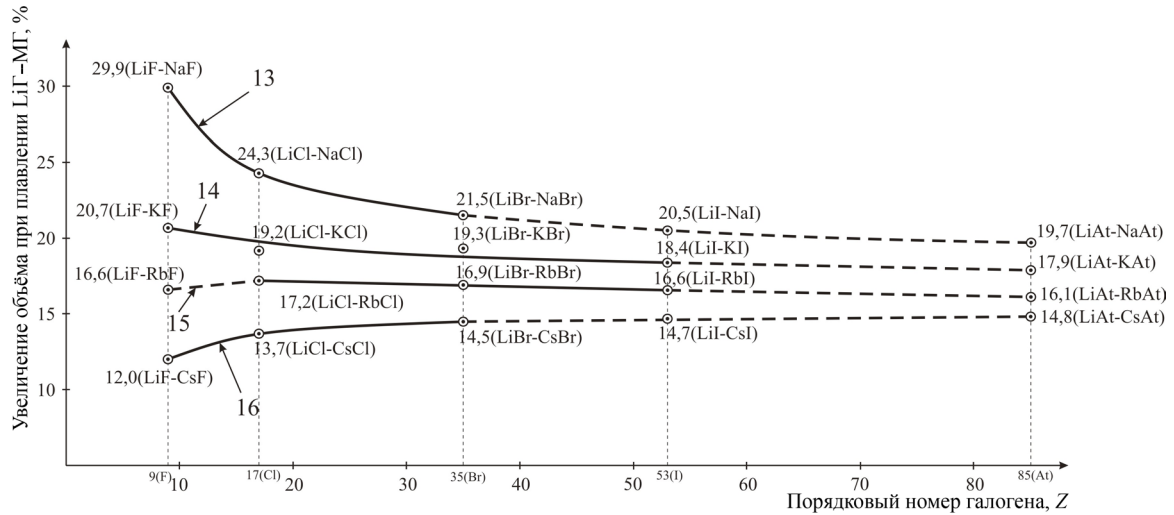


Рис. 4. Зависимость увеличения объёма при плавлении в системах LiΓ–MΓ от порядкового номера галогена

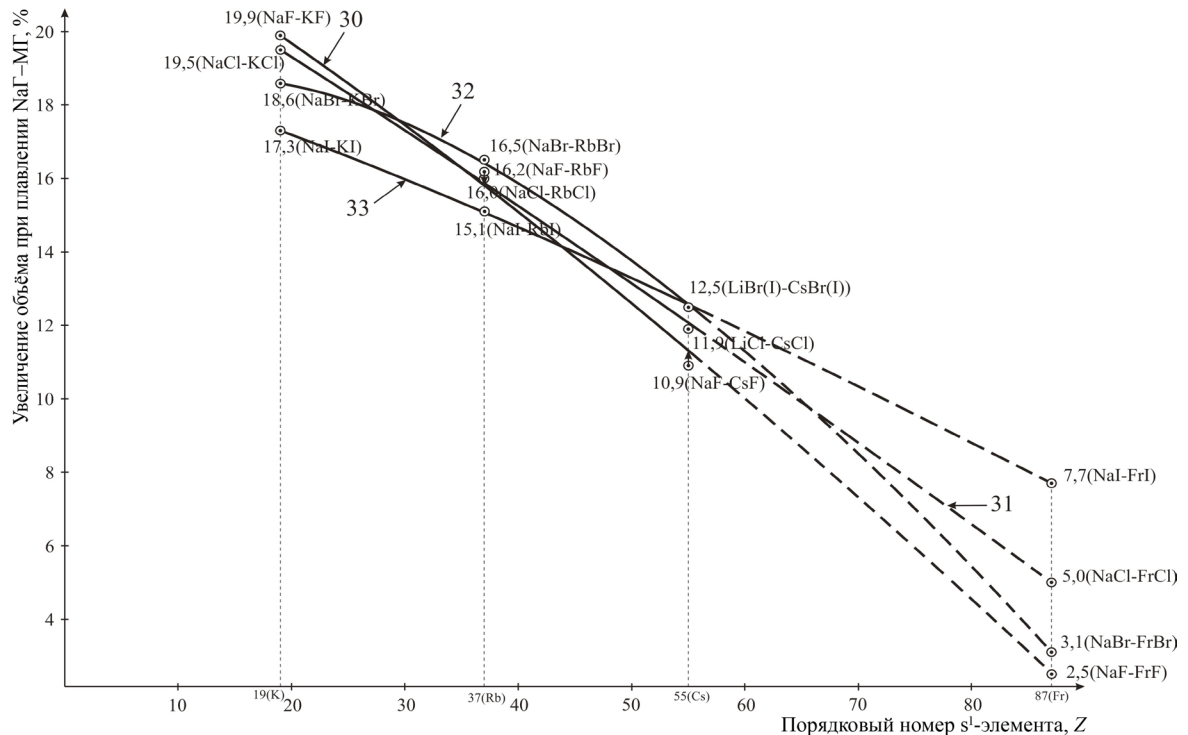


Рис. 5. Зависимость увеличения объёма при плавлении в системах NaΓ–MΓ от порядкового номера s¹-элемента

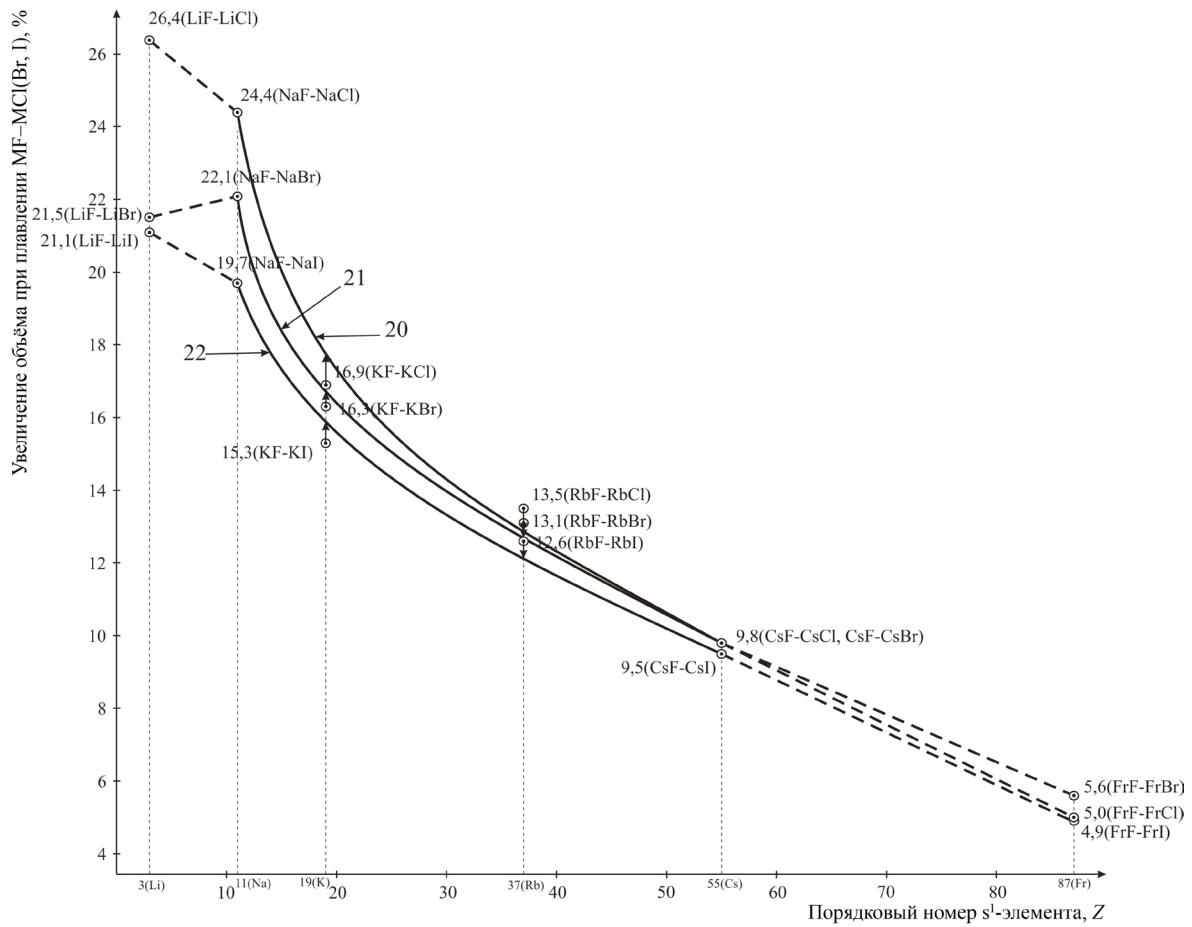


Рис. 6. Зависимость увеличения объёма при плавлении в системах MF-MCl(Br, I) от порядкового номера s¹-элемента

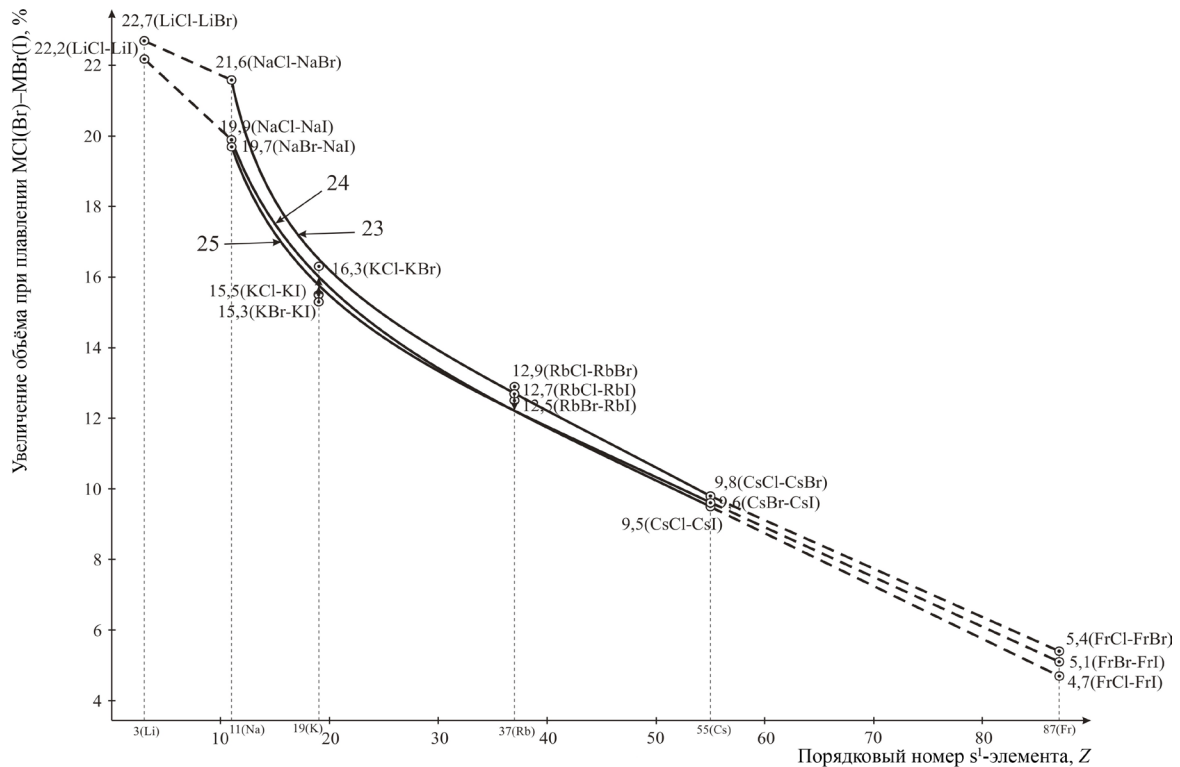


Рис. 7. Зависимость увеличения объёма при плавлении в системах MCl(Br)-MBr(I) от порядкового номера s¹-элемента

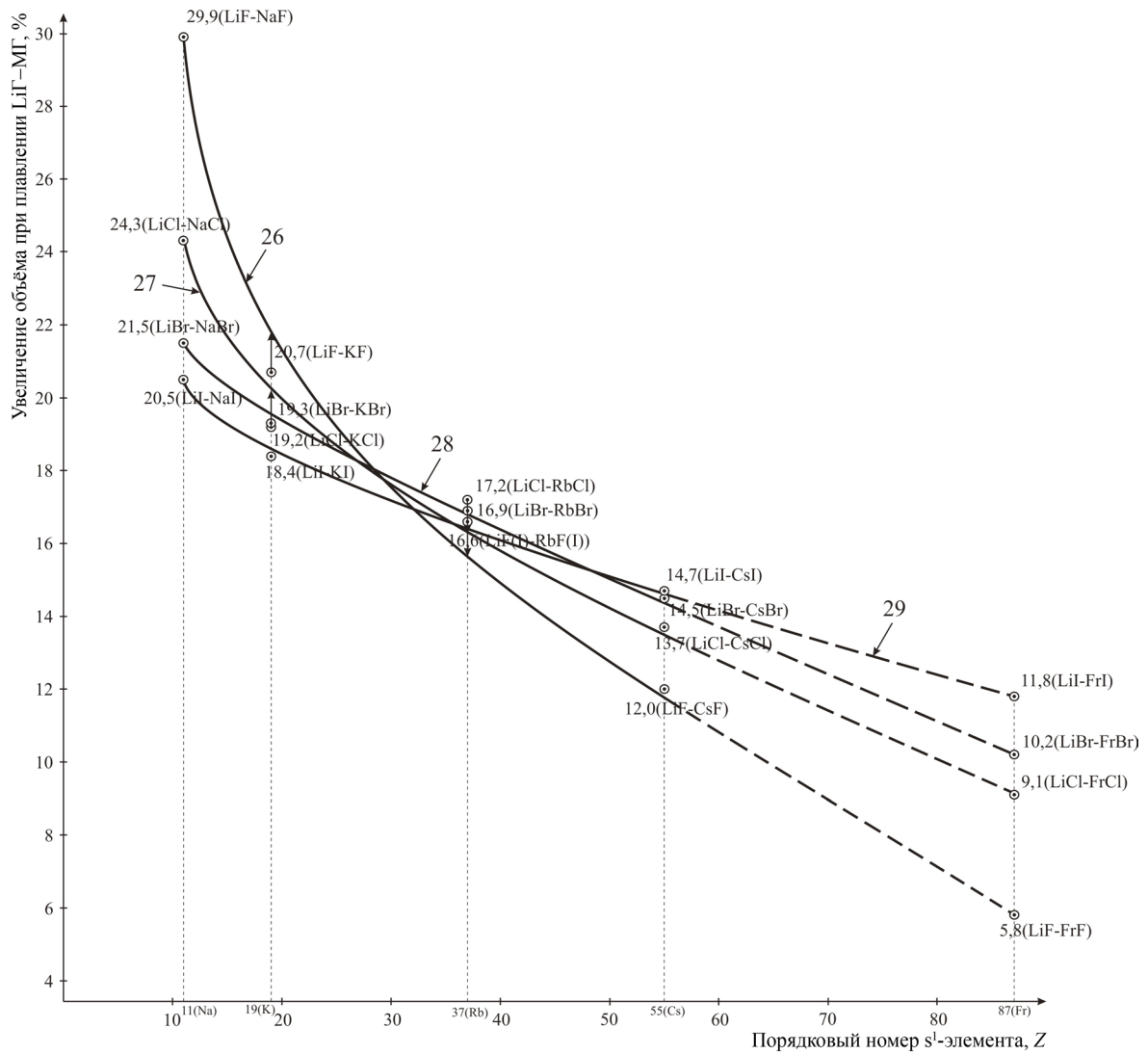


Рис. 8. Зависимость увеличения объёма при плавлении в системах LiГ-МГ от порядкового номера s¹-элемента

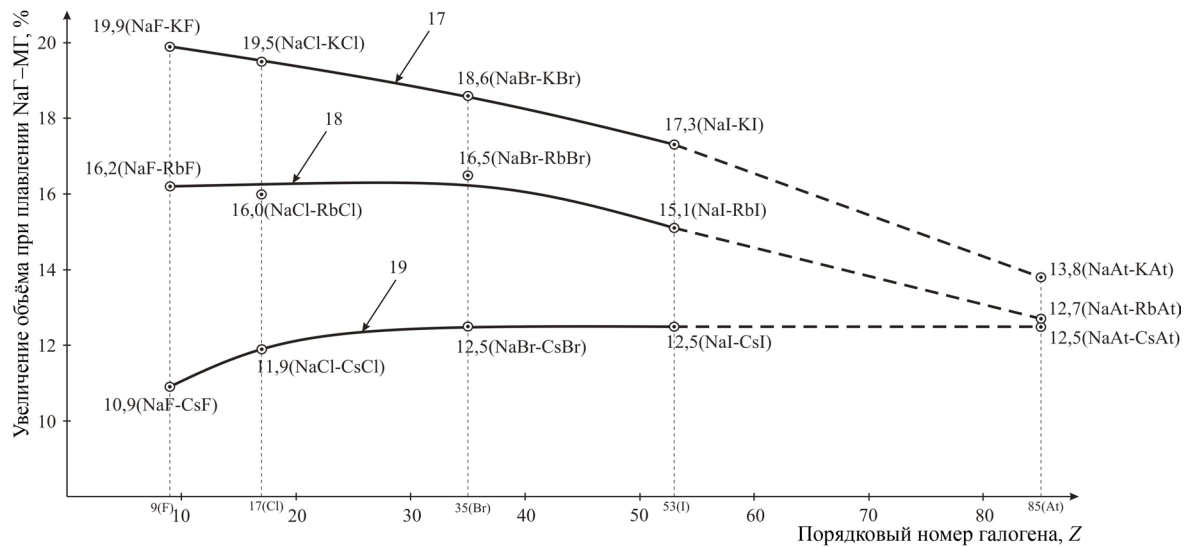


Рис. 9. Зависимость увеличения объёма при плавлении в системах NaГ-МГ от порядкового номера галогена

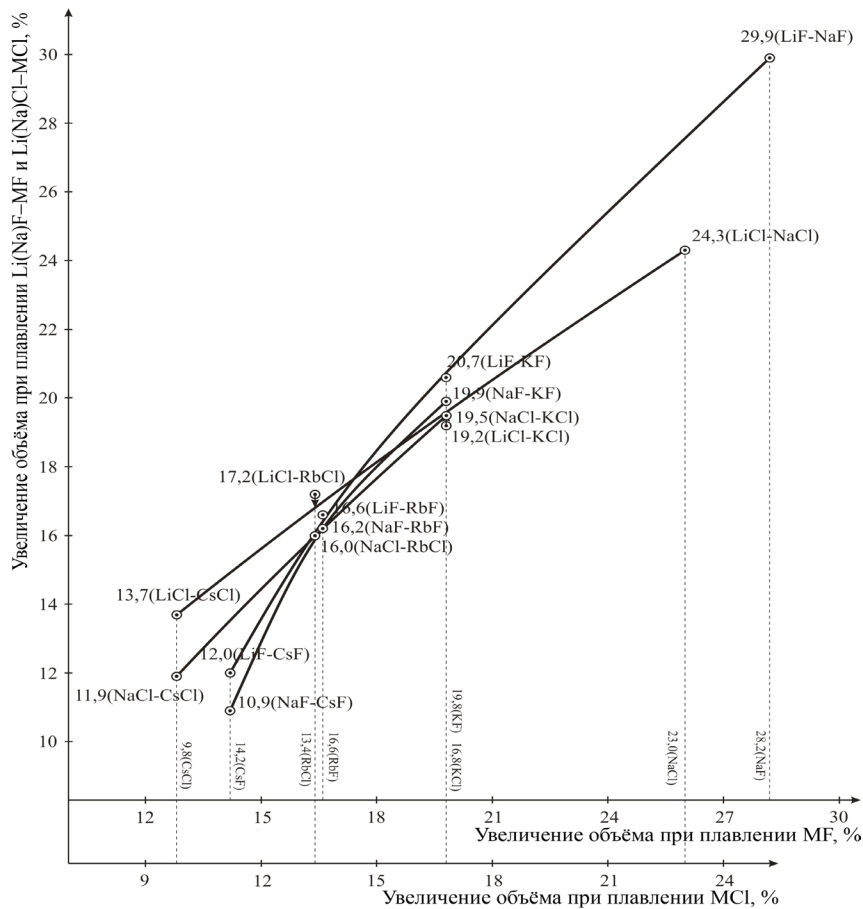


Рис. 10. Зависимость увеличения объёма при плавлении в системах Li(Na)F(Cl) –MF(Cl) от увеличения объёма при плавлении MF(Cl)

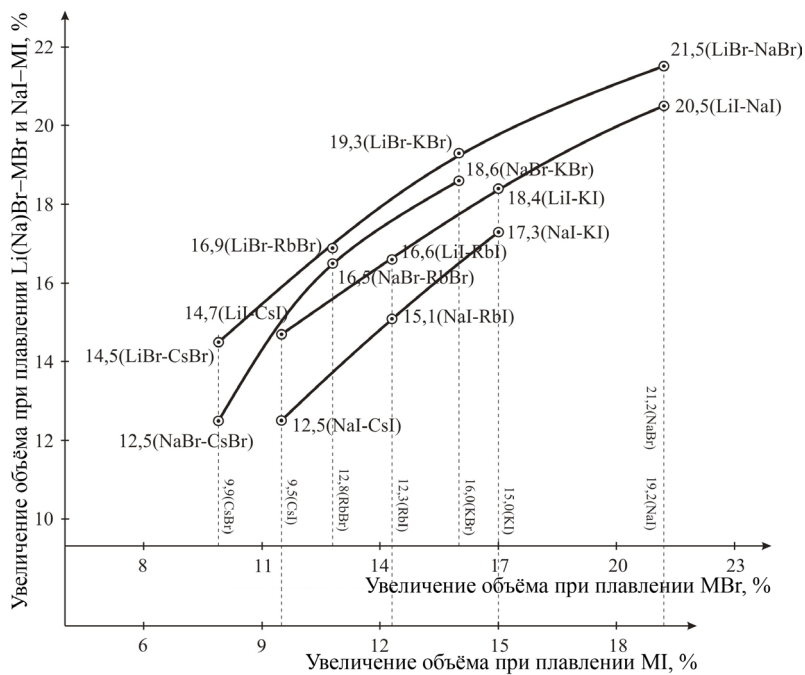


Рис. 11. Зависимость увеличения объёма при плавлении в системах Li(Na)Br(I) –MBr(I) от увеличения объёма при плавлении MBr(I)

Уравнения зависимостей и расчётные значения δV галогенидных систем

| Уравнение (номер) | Системы и расчетное значение δV , % |
|--|---|
| 13. $(\delta V(\text{Li}\Gamma\text{-Na}\Gamma))^{-1} = 0.0677 - (0.0752/\ln Z(\Gamma))$ ($R^2 = 0.99999$) | LiI-NaI (20.5); LiAt-NaAt (19.7) |
| 14. $(\delta V(\text{Li}\Gamma\text{-K}\Gamma))^{-1} = 0.052 + 5 \cdot 10^{-6} \cdot Z(\Gamma)^{1.5} - (0.3024/Z(\Gamma))$ ($R^2 = 0.91058$) | LiAt-KAt (17.9) |
| 15. $\delta V(\text{Li}\Gamma\text{-Rb}\Gamma) = 17.4833 - 0.0167 \cdot Z(\Gamma)$ ($R^2 = 1$) | LiAt-RbAt (16.1) |
| 16. $(\delta V(\text{Li}\Gamma\text{-Cs}\Gamma))^{-1} = 0.0672 + (0.5933 \cdot \ln Z(\Gamma))/(Z(\Gamma))^2$ ($R^2 = 0.99997$) | LiI-CsI (14.7); LiAt-CsAt (14.8) |
| 17. $\delta V(\text{Na}\Gamma\text{-K}\Gamma) = 20.3007 - 6.1 \cdot 10^{-5} \cdot Z(\Gamma)^{2.5} - 0.0604 \cdot Z(\Gamma)^{0.5} \ln Z(\Gamma)$ ($R^2 = 1$) | NaAt-KAt (13.8) |
| 18. $(\delta V(\text{Na}\Gamma\text{-Rb}\Gamma))^{-1} = 0.0613 + 2.8 \cdot 10^{-8} \cdot Z(\Gamma)^3$ ($R^2 = 0.99998$) | NaAt-RbAt (12.7) |
| 19. $\ln(\delta V(\text{Na}\Gamma\text{-Cs}\Gamma)) = 2.9730 - 0.0093 \cdot (\ln Z(\Gamma))^2 - (1.1874/\ln Z(\Gamma))$ ($R^2 = 0.99745$) | NaAt-CsAt (12.5) |
| 20. $(\delta V(\text{MF}\text{-MCl}))^{-1} = 0.0687 + 2 \cdot 10^{-7} \cdot Z(M)^3 - (1.4125 \cdot Z(M))/(Z(M))^2$ ($R^2 = 0.99920$) | FrF-FrCl (5.0) |
| 21. $(\delta V(\text{MF}\text{-MBr}))^{-1} = 0.0654 + 1.6 \cdot 10^{-6} \cdot Z(M)^{2.5} - (2.5187/(Z(M))^2)$ ($R^2 = 0.99958$) | FrF-FrBr (5.6) |
| 22. $(\delta V(\text{MF}\text{-MI}))^{-1} = 0.0728 + 2 \cdot 10^{-7} \cdot Z(M)^3 - (1.126 \ln Z(M)/(Z(M))^2)$ ($R^2 = 0.99965$) | FrF-FrI (4.9) |
| 23. $(\delta V(\text{MCl}\text{-MBr}))^{-1} = 0.0653 + 1.7 \cdot 10^{-6} \cdot Z(M)^{2.5} - (2.3838/(Z(M))^2)$ ($R^2 = 0.99999$) | FrCl-FrBr (5.4) |
| 24. $(\delta V(\text{MCl}\text{-MI}))^{-1} = 0.0695 + 2.2 \cdot 10^{-7} \cdot Z(M)^3 - (2.3645/(Z(M))^2)$ ($R^2 = 0.99999$) | FrCl-FrI (4.7) |
| 25. $(\delta V(\text{MBr}\text{-MI}))^{-1} = 0.0734 + 1.9 \cdot 10^{-7} \cdot Z(M)^3 - (1.1538 \ln Z(M)/(Z(M))^2)$ ($R^2 = 0.99999$) | FrBr-FrI (5.1) |
| 26. $(\delta V(\text{LiF}\text{-MF}))^{-1} = 0.0536 + 1.8 \cdot 10^{-7} \cdot Z(M)^3 - (2.4711/(Z(M))^2)$ ($R^2 = 0.99966$) | LiF-FrF (5.8) |
| 27. $\delta V(\text{LiCl}\text{-MCl}) = 22.3513 - 0.1527 \cdot Z(M) + 217275.07 \cdot e^{-Z(M)}$ ($R^2 = 0.99361$) | LiCl-FrCl (9.1) |
| 28. $\delta V(\text{LiBr}\text{-MBr}) = 21.8328 - 0.1333 \cdot Z(M) + 67881.394 \cdot e^{-Z(M)}$ ($R^2 = 1$) | LiBr-FrBr (10.2) |
| 29. $(\delta V(\text{LiI}\text{-MI}))^{-1} = 0.0508 + 4.2 \cdot 10^{-5} \cdot Z(M)^{1.5} - 215.4831 \cdot e^{-Z(M)}$ ($R^2 = 0.99998$) | LiI-FrI (11.8) |
| 30. $(\delta V(\text{NaF}\text{-MF}))^{0.5} = 4.6189 - 0.0004 \cdot Z(M)^2$ ($R^2 = 0.99999$) | NaF-FrF (2.5) |
| 31. $(\delta V(\text{NaCl}\text{-MCl}))^{0.5} = 4.664 - 0.003 \cdot Z(M)^{1.5}$ ($R^2 = 0.99993$) | NaCl-FrCl (5.0) |
| 32. $(\delta V(\text{NaBr}\text{-MBr}))^{0.5} = 4.3718 - 3.7 \cdot 10^{-5} \cdot Z(M)^{2.5}$ ($R^2 = 0.99999$) | NaBr-FrBr (3.1) |
| 33. $(\delta V(\text{NaI}\text{-MI}))^{0.5} = 4.3181 - 0.0019 \cdot Z(M)^{1.5}$ ($R^2 = 0.99999$) | NaI-FrI (7.7) |

ВЫВОДЫ

1. Проведён расчёт изменения объёмов при плавлении индивидуальных галогенидов RbF, CsF, CsBr, CsI, галогенидов франция и астатидов s¹-элементов. Показано монотонное снижение увеличения объёмов при плавлении галогенидов s¹-элементов как в горизонтальных рядах (с увеличением порядковых номеров s¹-элементов), так и в вертикальных рядах (с увеличением порядковых номеров галогенов).

2. Проведено аналитическое описание и построены графические зависимости изменения объёмов при плавлении индивидуальных галогенидов s¹-элементов и двухкомпонентных смесей с минимальными температурами плавления.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Убелюде А. Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Metallurgia, 1982.
2. Тонков Е. Ю. Фазовые превращения при высоком давлении : справочник: в 2 т. М. : Metallurgia, 1988. Т. 1. 464 с. ; Т. 2. 358 с.
3. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы : упругие и калорические свойства. Екатеринбург : УрО РАН, 2008.
4. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1984.
5. Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. М. : Наука, 1974.
6. Венцель Е. С. Теория вероятности. М. : Наука, 1969.
7. Карпатьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М. : Химия, 1965.
8. Диаграммы плавкости солевых систем: в 3 ч. Ч. III / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Metallurgia, 1977.
9. Справочник по плавкости солевых систем : в 2 т. Т. 1 / под ред. Н. К. Воскресенской. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961.