

СИСТЕМА $MgF_2 - Li_2SO_4 - LiCl$

*Гасаналиев А.М., **Магомедов М.М, ***Бабаев Б. Д.

Дагестанский государственный педагогический университет**Институт высоких температур РАН*****Дагестанский государственный университет*

Дифференциальным термическим и визуальным политермическим методами анализа (ДТА и ВПА) изучена диаграмма плавкости трехкомпонентной системы $MgF_2 - Li_2SO_4 - LiCl$. Установлено наличие в системе эвтектической точки невариантного равновесия. Методом количественного ДТА определена удельная энтальпия плавления эвтектического состава и для нее рассчитаны плотности жидких и твердых фаз.

Высокие значения теплот плавления исходных солей [1, 2] позволяют предположить, что исследуемые системы будут перспективны в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ).

Исследование проводили традиционными методами физико-химического анализа: ДТА и ВПА с использованием платиновых микротиглей и калиброванных платина-платинородиевых термопар. Для записи кривых ДТА использовали автоматический потенциометр КСП-4 с усилением сигнала дифференциальной термопары фотоусилителем Ф116/1. В качестве исходных веществ использовали Li_2SO_4 , $LiCl$, марки “х.ч.” с температурами плавления 858, 610⁰С. MgF_2 синтезировали по методике описанной в [3], температура его плавления 1263⁰С. Приблизительно оценку удельной энтальпии плавления эвтектических смесей исследуемой системы проводили методом количественного ДТА [4]. При этом обеспечивали линейный нагрев со скоростью 15 гад/мин. Погрешность измерения энтальпии плавления, установленная путем статистической обработки экспериментальных данных, составляла 8 %. Навески образцов составляли 0,2-0,5 г. Все составы приведены в молекулярных процентах. Энтальпию плавления рассчитывали исходя из аддитивности энтропии плавления:

$$\Delta H_{пл.} = T_{пл.} \cdot \sum_i^n \Delta S_i \cdot X_i,$$

где ΔS_i , X_i - изменение энтропии и концентрация i-го компонента, $T_{пл.}$, $\Delta H_{пл.}$ - температура и энтальпия плавления эвтектического состава. Если температура эвтектической смеси ниже температуры полиморфного превращения одного из компонентов, к энтропии плавления суммируется к энтропия полиморфного превращения.

Для нахождения координаты невариантной точки системы $MgF_2 - Li_2SO_4 - LiCl$, согласно общим правилам проекционно-термографического метода (ПТГМ) [5] был выбран в поле кристаллизации MgF_2 одномерный политермический разрез АВ с содержанием 20% MgF_2 . Экспериментальным изучением составов, расположенных на этом разрезе, определена точка Е', показывающее соотношение $LiCl$ и Li_2SO_4 в эвтектической смеси. Изучая разрез Е' – Е, при котором уменьшается количество фторида магния и сохраняется соотношение $LiCl$ и Li_2SO_4 , определены состав и температуру эвтектики. Данные приведены в таблице 1.

Для оценки перспективности использования изученных составов в качестве ТАМ методом количественного ДТА определяли удельную теплоту плавления невариантной точки. Плотность эвтектической смеси вычислена исходя из предположения об аддитивной зависимости удельного объема от состава и линейной зависимости плотности расплава от температуры. Необходимые при расчетах коэффициенты уравнения $\rho = A - BxT$ для индивидуальных солей приведены в работе [6]. Данные по плотности

эвтектического состава при температуре плавления в жидкой фазе и при комнатной температуре в твердой фазе приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика неинвариантных точек тройной системы $MgF_2 - Li_2SO_4 - LiCl$

Состав, мол. %			$T_{пл}$,	$\Delta H_{экс}$	$\Delta H_{адд}$	$\rho_{адд}$, ж.ф.	$\rho_{адд}$, т.ф.
LiCl	Li ₂ SO ₄	MgF ₂	⁰ C	КДж/кг	КДж/кг	кг/м ³	кг/м ³
57,6	38,4	4	467	427	312	1920	2187

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник “Термодинамические константы веществ” //Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, 1981. В. X. 300 с.
2. Справочник “Термодинамические константы веществ” //Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, 1981. В. IX. 574 с.
3. Баудлер М., Брауэр Г., Губер Ф., Квасник В., Шенк П.В., Шмайсер М., Штойдель Р. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т.1. Пер.с нем./Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. 320с.,ил.
4. Уэндланд У. Термические методы анализа //Пер. с англ. Под ред. Степанова В.А. и Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
5. Космынин А.С. Дис... канд. хим. наук. М.: ИОНХ, 1977. 183 с.
6. Справочник по расплавленным солям. //Под ред. Марачевского А. Г. М.: Химия, 1971. Т.1. 168 с.