



ANDRZEJ BORODZIŃSKI

"BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI NIEKTÓRYCH GAZÓW  
W STOPIONYM CHLORKU CYNKOWYM"

P r a c a   d o k t o r s k a

Pracę wykonano w latach 1970-1973  
w Zakładzie Katalizy na Metalach  
Instytutu Chemii Fizycznej PAN

Promotor:

Docent dr hab. Leszek Suski

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.104/73



70000000014648

WARSZAWA 1973





B 104 / 73

Komisja powołana przez Radę Naukową Instytutu Chemii Fizycznej PAN i Zakładu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN do przeprowadzenia przewodu doktorskiego mgr inż. Andrzeja BORODZIŃSKIEGO stwierdza, że pierwotnie, zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN i Zakładu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN z dnia 24.IV.1969 r został ustalony szczegółowy program studiów doktoranckich oraz temat pracy zespołowej mgr inż. Andrzeja Borodzińskiego oraz mgr inż. Andrzeja Sokołowskiego pt. "Badanie mechanizmu działania katalitycznego pewnych układów soli stopionych".

Praca wykonywana razem przez obu doktorantów miała, po zakończeniu, być przedstawiona jako rozprawa doktorska stanowiąca podstawę do nadania stopnia doktorskiego obu doktorantom zgodnie z Nr 8 Dz.U.z 1966r ustawy pismo okólna Nr 7/66 Sekretarza Naukowego PAN z dnia 29.IV.1966 r.

Następnie po zmianie promotora i określeniu nowego zakresu obu prac doktorskich przez nowego promotora, na posiedzeniu Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN i Zakładu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w dniu 13.VI.1970r zapadła uchwała zmieniająca poprzednie postanowienie o przewodzie doktorskim. Uchwalono, że każdy z wymienionych doktorantów opracuje odrębną rozprawę doktorską. Rozprawy te obecnie przedstawiono, są to:

"Badanie rozpuszczalności niektórych gazów w stopionym chlorku cynkowym" wykonana przez mgr inż. Andrzeja Borodzińskiego oraz

"Badanie rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionych roztworach  $ZnCl_2 - NaCl$  oraz  $ZnCl_2 - KCl$ " wykonana przez mgr inż. Andrzeja Sokołowskiego.

Mgr inż. Andrzej BORODZIŃSKI oraz mgr inż. Andrzej SOKOŁOWSKI opracowali wspólnie metodę pracy, zaprojektowali i wykonali całą aparaturę, wypróbowali jej działanie, wykonując serię pomiarów wstępnych.

W obu rozprawach jednolicie zostały opisane aparatura, metodyka pracy oraz wspólna część opracowania literaturowego./punkty: 1,3,4, 5.1 i 5.2.1/.

Przewodniczący Komisji

/Prof.dr Andrzej Bylicki/



Pani Profesor Dr Wacławie Palczewskiej,  
Kierownikowi Zakładu Katalizy na Meta-  
lach Instytutu Chemii Fizycznej PAN,  
składam serdeczne podziękowanie za ży-  
czliwą pomoc i zainteresowanie przebie-  
giem pracy

Promotorowi pracy,  
Panu Docentowi dr hab. Leszkowi Suskiemu  
składam serdeczne podziękowanie za wska-  
zanie tematu pracy oraz cenne rady w  
czasie jej wykonywania



## Spis treści

1. WSTĘP .....	1
2. CEL PRACY .....	4
3. ROZPUSZCZALNOŚĆ GAZÓW W SOLACH STOPIONYCH .....	6
3.1. Dane literaturowe na temat rozpuszczalności gazów w solach stopionych .....	6
3.2. Metody pomiarów rozpuszczalności gazów w solach stopionych .....	17
3.2.1. Metody polegające na pomiarze ilości rozpuszczonego gazu bez jego desorpcji .....	17
3.2.2. Metody polegające na pomiarze ilości gazu zdesorbowanego .....	23
3.2.3. Ocena stosowanych metod pomiaru rozpuszczalności gazów w solach stopionych .....	26
3.3. Modele rozpuszczalności gazów w solach stopionych .....	28
3.3.1. Model Blandera .....	28
3.3.2. Model Uhliga .....	31
3.3.3. Inne modele rozpuszczalności gazów w solach stopionych .....	32
3.3.4. Porównanie modelu Blandera z wynikami doświadczalnymi .....	34
3.3.5. Teoria roztworów regularnych .....	41

4. STRUKTURA CIEKŁEGO CHLORKU CYNKU .....	42
4.1. Powiązania strukturalne między stałym i ciekłym chlorkiem cynku .....	42
4.2. Struktury stałego chlorku cynku .....	44
4.3. Dane widmowe na temat struktury chlorku cynku .	46
4.4. Własności fizykochemiczne przemawiające za specyficzną strukturą ciekłego chlorku cynku .....	48
5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	54
5.1. Stosowane metoda pomiaru rozpuszczalności gazów	54
5.1.1. Wybór metody .....	54
5.1.2. Aparatura .....	57
5.1.3. Sposób prowadzenia pomiarów .....	61
5.1.4. Dyskusja błędów .....	65
5.2. Odczynniki .....	71
5.2.1. Sole .....	71
5.2.1.1. Przygotowanie soli .....	72
5.2.2. Gazy .....	75
6. WYNIKI POMIARÓW .....	76
6.1. Warunki pomiarów .....	76
6.2. Wyniki .....	76
6.3. Uzasadnienie przyjętego sposobu wyznaczania stałej Henry'ego .....	85



7. DYSKUSJA WYNIKÓW .....	90
8. DYSKUSJA MODELU BLANDERA .....	97
9. UZUPEŁNIENIE WZORU BLANDERA .....	110
9.1. Wyprowadzenie wzoru .....	110
9.2. Dyskusja .....	114
10. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI .....	128
10.1. Podsumowanie wyników .....	128
10.2. Wnioski .....	130
11. HIPOTEZY .....	134
Spis cytowanej literatury .....	136
Aneks .....	144

## 1. WSTĘP

Przyczyną zainteresowania solami stopionymi są specyficzne własności tej grupy cieczy. Pierwszym, który je badał w systematyczny, naukowy sposób był Faraday [1]. Ustalając prawo elektrolizy przebadał on około pięćdziesięciu soli stopionych. Dalszego zainteresowania doczekały się sole stopione dopiero na początku XX wieku. Ukazały się wtedy prace Lorentza, Biltza, Jaegera, Kampa, Klemma i innych, dotyczące głównie pomiarów przewodnictwa elektrycznego, gęstości, temperatury topnienia, napięcia powierzchniowego i lepkości czystych soli. Pod koniec lat dwudziestych nastąpiło zahamowanie tych badań, najprawdopodobniej w wyniku znacznych trudności eksperymentalnych przy pracy z tak specyficznymi obiektami.

Dopiero ostatnie 20 lat przyniosło gwałtowny rozwój badań w tej dziedzinie. Świadczy o tym znaczny wzrost ilości publikacji na temat soli stopionych. W ostatnich latach ukazały się opracowania książkowe [2 ÷ 8], a od pewnego czasu pojawiają się okresowe przeglądy bieżących pozycji literaturowych [9 ÷ 13]. W latach sześćdziesiątych w czasopiśmie "Żurnal Prikladnoj Chimii" były przedstawiane coroczne przeglądy prac. Publikowane są również wyniki kolejnych, ogólnoradzieckich kongresów na temat chemii i elektrochemii soli stopionych i żużli [14 + 17]. Ukazuje się też szereg monografii omawiających wybrane dziedziny fizykochemii soli stopionych. Wiele z nich wymienione jest w pracy Angella [13] oraz Yosima i Reissa [12].

Wspomniany wzrost badań nad solami stopionymi tylko po części jest wynikiem pokonania trudności eksperymentalnych, głównym powodem są ich zastosowania praktyczne w najróżniejszych dziedzinach. Obecnie sole stopione są stosowane głównie w elektrochemii, w technice jądrowej i w reakcjach chemicznych. W elektrochemii wykorzystano je z jednej strony przy otrzymywaniu metali o silnie ujemnych potencjałach normalnych [18] /sód, magnez, glin/ oraz rzadko występujących w przyrodzie metali wysokotopliwych [18] /tytan, cyrkon, tor, beryl, niob, tantal/, a z drugiej strony przy konstrukcji ogniw paliwowych. W technice jądrowej użycie specjalnych zestawów soli stopionych pozwoliło na budowę reaktorów samosterujących [19]. Obszerny przegląd zastosowań soli stopionych do prowadzenia reakcji chemicznych można znaleźć w pracy Sundermeyera [20]. Ciekłe sole bądź pełnią rolę wyłącznie medium reakcyjnego pozwalającego prowadzić reakcje w żądanych warunkach, bądź dodatkowo spełniają rolę katalizatora. Procesem z zastosowaniem soli stopionych, który w ostatnich latach doczekał się opracowań technologicznych, jest katalityczny proces hydrokrakingu prowadzony w ciekłym chlorku cynku [21 + 24]. Fakt, że ciekłe sole są zbudowane prawie wyłącznie z jonów, pobudza badaczy do zainteresowania się nimi również w aspekcie czysto poznawczym. Brak polarnych cząsteczek rozpuszczalnika sprawia, że z uwagi na ograniczoną liczbę typów oddziaływań, ciekłe sole są układami prostszymi niż roztwory wodne. Poznanie natury soli stopionych może uła-

twić zrozumienie własności bardzo stężonych elektrolitów.

Tak burzliwy rozwój zainteresowań solami stopionymi i pojawiające się coraz nowsze ich zastosowania są powodem dużego zapotrzebowania na dane fizykochemiczne dotyczące prostych soli stopionych i ich mieszanin. Jedyny obszerny zbiór tego rodzaju danych znajduje się w książce Janza [25] oraz w tablicach National Bureau of Standards [26, 27].

Chociaż niemal w każdej z dziedzin zastosowania soli stopionych ma się do czynienia z układami: ciekła sól-gaz, wciąż jest niewiele danych rozpuszczalności gazów w solach. Fakt ten wpłynął na zainteresowanie się w niniejszej pracy rozpuszczalnością gazów w ciekłych solach. Mała ilość danych na ten temat sprawia, że właściwie każdy wybrany układ jest dostatecznie interesującym obiektem badań. W spotykanych reakcjach katalitycznych prowadzonych w środowisku soli stopionych najczęściej stosowaną solą jest, jak podaje Sundermeyer, chlorek cynku lub jego stopy z chlorkiem potasu czy sodu.



## 2. CEL PRACY

We wstępie wyjaśniono potrzebę prowadzenia badań rozpuszczalności gazów w solach stopionych oraz wybór chlorku cynku jako obiektu badań. Dotychczas nie badano rozpuszczalności żadnego gazu w stopionym chlorku cynku. Brak danych na temat rozpuszczalności w solach stopionych gazów nie wchodzących z nimi w reakcje chemiczną ogranicza możliwość rozwoju teorii dotyczącej tego zagadnienia. Dotychczas tylko dla kilku gazów /CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, He/ istnieje możliwość porównania ich rozpuszczalności w różnych solach stopionych. Bratland i współprac. [28] zbadali rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w trzech stopionych chlorkach metali alkalicznych /KBr, KCl, NaCl/ . Wszystkie te sole mają strukturę jonową. Wydawało się interesujące porównanie rozpuszczalności tego samego gazu w stopionym ZnCl<sub>2</sub> nie posiadającym struktury typowo jonowej. <sup>x</sup>

Układ CO<sub>2</sub> - ZnCl<sub>2</sub> wybrano jako obiekt badań w niniejszej pracy. Ponieważ nie można było wykluczyć możliwości wchodzenia CO<sub>2</sub> w reakcję chemiczną z ZnCl<sub>2</sub>, postanowiono również wykonać, dla porównania, pomiary rozpuszczalności gazów niereaktywnych w stopionym chlorku cynku /argonu i azotu/.

Konkretnym celem pracy było wykonanie pomiarów rozpuszczalności CO<sub>2</sub> w stopionym ZnCl<sub>2</sub> w różnych tempe-

---

x Problem struktury ZnCl<sub>2</sub> jest szczegółowo dyskutowany w punkcie 4.

raturach w zakresie ciśnień poniżej 1 atm oraz rozpuszczalności argonu i azotu w stopionym  $ZnCl_2$  w tym samym zakresie ciśnień w wybranej temperaturze /720°K/.

Ponieważ dotychczasowe metody pomiaru rozpuszczalności gazów w solach stopionych nie spełniały wszystkich wymagań, celem pracy było również opracowanie bezpośredniej i uniwersalnej metody pomiaru rozpuszczalności różnych gazów w solach stopionych w szerokim zakresie rozpuszczalności obejmującym bardzo niskie rozpuszczalności gazów szlachetnych /stałe Henry'ego w zakresie  $10^{-8} + 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup> · atm/. Metoda ta powinna również umożliwić pomiary rozpuszczalności gazów w cieczach lepkich, do których zalicza się stopiony chlorek cynku.

### 3. ROZPUSZCZALNOŚĆ GAZÓW W SOLACH STOPIONYCH

#### 3.1. Dane literaturowe na temat rozpuszczalności gazów w solach stopionych

W ukazujących się publikacjach na temat soli stopionych brak jest dotychczas opracowania zagadnienia rozpuszczalności gazów i pełnego zestawienia wyników badań. Możliwie pełne zestawienie pozycji literaturowych na ten temat znajduje się w jednym z punktów przeglądowego artykułu Battina i Clevera [29] pt.: "The Solubility of Gases in Liquides". Ponieważ artykuł ten obejmuje tylko pozycje do 1955 roku, postanowiono sprezentować możliwie kompletny zestaw pozycji literaturowych i podstawowych danych, dotyczących rozpuszczalności gazów w solach stopionych, jakie ukazały się do końca 1972 roku. W pozostałych rozdziałach pracy bibliografia nie obejmuje wszystkich pozycji literaturowych dotyczących dyskutowanych zagadnień. Ograniczono się do pozycji potrzebnych do aktualnego przedstawienia omawianych problemów.

W tabeli 1 zestawiono poszczególne pozycje literaturowe, podając: autorów, badany układ gaz - sól, zakresy temperatur i ciśnień, w jakich wykonywano badania, uzyskane przez autorów wartości rozpuszczalności, metodę pomiaru oraz ewentualne uwagi. Zestawione w tabeli rozpuszczalności są przedstawione w jednostkach podanych przez autorów, w większości przypadków w postaci stałych Henry'ego

$$K_p = c_c / p_g \quad [\text{mol/cm}^3 \cdot \text{atm}] \quad /1/$$

gdzie:  $c_c$  - równowagowe stężenie objętościowe rozpuszczonego gazu  $[\text{mol/cm}^3]$

$p_g$  - równowagowe ciśnienie cząstkowe gazu [atm]

lub stałych Ostwaida

$$K_c = \frac{c_c}{c_g} \quad /2/$$

gdzie dodatkowo:  $c_g$  - równowagowe stężenie objętościowe gazu w fazie gazowej [mol/cm<sup>3</sup>]

Z uwagi na brak miejsca nie podano kompletnych wyników, lecz tylko wartości dla pewnych temperatur lub w przypadku mieszanin soli, dla pewnych składów. Niekiedy podawano przedziały wartości rozpuszczalności w badanych zakresach stężeń i temperatur. W wielu pracach, w których badano rozpuszczalności w pewnym zakresie temperatur, autorzy na podstawie uzyskanych zależności temperaturowych rozpuszczalności określają entalpię i entropię standardową rozpuszczania gazu. Entalpia rozpuszczania jest określana na podstawie równania

$$\frac{d \ln K_p}{d/1/T/} = - \frac{\Delta H}{R} \quad , \quad /3/$$

tj. z nachylenia prostej zależności temperaturowej rozpuszczalności wykreślonej w układzie  $\ln K_p$ ;  $1/T$ . Z kolei na podstawie znanej entalpii rozpuszczania obliczana jest standardowa entropia rozpuszczania

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H}{T} + R \ln K_c \quad /4/$$

Niektórzy autorzy poza przedstawieniem wyników korelują je z wynikami przewidywanymi na podstawie modeli opisujących proces rozpuszczania gazu. Sprawa ta jest omówiona osobno w punkcie 3.3.

## Zestawienie danych literaturowych rozpuszczalności gazów w solach stopionych

Autorzy	Rozpuszczalnik	Gas rozpuszczony	Zakres temperatur	Zakres ciśnień	Wartość rozpuszczalności	Metoda pomiaru	Uwagi
1	2	3	4	5	6		
H.v.Wartenberg /1926/ [30]	/Na, K, Li/ Cl CaCl <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> /K, Na/ Br /K, Na/ J	Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , J <sub>2</sub>	od 620°C dla LiCl do 820°C dla NaCl	1atm	Cl <sub>2</sub> w chlorkach 1,16+6,98·10 <sup>-3</sup> % wag Br <sub>2</sub> w bromkach 1,84+9,82·10 <sup>-2</sup> % wag	barbotaż, analityczne oznaczenie chlorowca	Dla J <sub>2</sub> w jodkach jedynie orientacyjna wartość rozpuszczalności: ~0,5% wag.
J.J.Naughton /1953/ [31]	pyreks	O <sub>2</sub> , Ar, He, H <sub>2</sub>	1170°C		O <sub>2</sub> , Ar, He poniżej wartości mierzalnych, H <sub>2</sub> pod p = 10mm Hg ; 0,060 ml/g		
J.Mahieux /1955/ [32]	szkło o składzie Na <sub>2</sub> O, CaO, SiO <sub>2</sub> /19, 29, 57% mol/	CO <sub>2</sub>	1100°+1300°C	1 atm.	1108°C; 78·10 <sup>-3</sup> mg/g·atm. 1212°C; 70·10 <sup>-3</sup> mg/g·atm 1315°C; 42·10 <sup>-3</sup> mg/g·atm	analityczne określenie ilości rozp. CO <sub>2</sub> po pobraniu zamrożonej próbki	
J.W.Tomlinson /1956/ [33]	Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> θ	900°+1100°C	0,064+1 atm	1100°C; 3cm <sup>3</sup> /g·atm	desorpcja pod próżnią w 1200°C	Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności.
W.J.Burkhard, J.D.Corbett /1957/ [34]	LiCl-KCl x <sub>LiCl</sub> =0,50+0,69	H <sub>2</sub> O	390°C, 480°C	3+26 mm Hg	390°; 30+31·10 <sup>-6</sup> mol LiCl·mm 480°; 11+14·10 <sup>-6</sup> mol LiCl·mm	manometryczna	Prawo Henry'ego spełnione w 480°C w zakresie do 18mm Hg, w 390°C w zakresie do 14mm Hg. Powyżej tych prężności - hydroliza soli.
F.R.Duke, A.S.Doan /1958/ [35]	LiClO <sub>4</sub> LiNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	145°+290°C	do 60 mm Hg	LiClO <sub>4</sub> 55+20·10 <sup>-4</sup> mol/mol Li <sup>+</sup> ·mmHg LiNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> 50+32·10 <sup>-4</sup> mol/mol Li <sup>+</sup> ·mmHg	manometryczna	Entalpia rozpuszczania w LiNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> /30, 23, 47% mol/, ΔH = -13 kcal/mol w LiClO <sub>4</sub> , ΔH = -9kcal/mol
W.R.Grimes, N.V.Smith, G.M.Watson /1958/ [36]	NaF-ZrF <sub>4</sub> /53, 47% mol/ NaF-ZrF <sub>4</sub> -UF <sub>4</sub> /50, 46, 4% mol/	He, Ne, Ar, Xe	600°-800°C	0,5+2 atm	w 600°C w stopie NaF-ZrF <sub>4</sub> He; 21,6·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm Ne; 11,3·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm Ar; 5,1·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm Xe; 2,0·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym	Doświadczalne wartości entalpii rozpuszczania w stopie NaF-ZrF <sub>4</sub> dla He, Ne, Ar, Xe odpowiednio: 6,2; 7,8; 8,2; 11kcal/mol
M.Blander, W.R.Grimes, N.V.Smith, G.M.Watson /1959/ [37]	LiF-NaF-KF mieszanka eutektyczna	He, Ne, Ar	600°-800°C	1+2 atm	w 600°C He; 11,3·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm Ne; 4,4·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm Ar; 0,9·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym	Entalpie rozpuszczania He, Ne, Ar odpowiednio równe: 8,0; 8,9; 12,4 kcal/mol
J.H.Shaffer, W.R.Grimes, G.M.Watson /1959/ [38]	NaF-ZrF <sub>4</sub> x <sub>NaF</sub> =0,45+0,85	HF	550°-800°C	0,5+3 atm	dla roztw. o zaw. 53% mol NaF 600°C; 1,2·10 <sup>-5</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm 700°C; 0,9·10 <sup>-5</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm 800°C; 0,7·10 <sup>-5</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym	Entalpie rozpuszczania od -3,85 do -9,70kcal/mol zależnie od składu.



1	2	3	4	5	6	7	8
S.M.Flengas /1960/ [39]	KCl KCl-NaCl /1:1/	TiCl <sub>4</sub>	280°+720°C	1 atm	w zakresie 350°-400°C pełne przereagowanie zgodnie z reakcją: TiCl <sub>4</sub> +2KCl=K <sub>2</sub> TiCl <sub>6</sub>	grawimetryczna	Celem badań była kinetyka reakcji.
H.U.Woelk /1960/ [40]	KCl, KBr, KJ, KNO <sub>3</sub>	He, Ar, Kr, Xe	750°+1200°C		w 1000°C rozpuszczalności dla argonu: KCl; K <sub>c</sub> =5,5·10 <sup>-2</sup> KBr; K <sub>c</sub> =8,5·10 <sup>-2</sup> KJ; K <sub>c</sub> =1,2·10 <sup>-1</sup>		
L.E.Ivanovskij, G.N.Stepanov /1961/ [41]	KCl-LiCl /60, 40% mol/ KCl-MgCl <sub>2</sub> /60, 40% mol/	Cl <sub>2</sub>	500°+700°C	1 atm	KCl-LiCl 500°C; 0,0038% wag 600°C; 0,0022% wag KCl-MgCl <sub>2</sub> 600°C; 0,0036% wag 700°C; 0,0023% wag	nasytanie przez barbotaż	
J.P.Frume, E.Rhodes, A.R.Ubbelohde /1961/ [42]	NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , CaNO <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	odpowiednio w t <sub>t</sub>	H <sub>2</sub> O 16 - - 21mmHg O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> 1 atm	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> poniżej 10 <sup>-4</sup> mol/mol·atm H <sub>2</sub> O; 1,6+6,0·10 <sup>-3</sup> mol/mol·atm	obniżenie temperatury topnienia	Jest rozważana możliwość lokowania się cząsteczek gazu w pozycjach międzywęzłowych w strukturze soli.
K.Grjotheim, P.Heggelund, G.Krohn, K.Motsfeldt, /1962/ [43]	NaCl, KCl	CO <sub>2</sub>	810°+950°C	1 atm	CO <sub>2</sub> w NaCl 850°C; 4,6·10 <sup>-6</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm 950°C; 6,0·10 <sup>-6</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm CO <sub>2</sub> w KCl 850°C; 4,0·10 <sup>-6</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm 950°C; 7,0·10 <sup>-6</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym	Entalpie rozpuszczania w NaCl i KCl: 7,1; 14,8 kcal/mol Z późniejszej pracy wynika, że w skutek stosowania aparatury niklowej uzyskane wyniki są błędne.
H.O.Mulfinger, H.Scholze /1962/ [44]	szkło sodowo-wapniowe szkło sodowo-wapniowo-glinowe	He	1200°+1480°C	1 atm	2,2+5,4·10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym	
Yu.M.Ryabukhin /1962/ [45]	NaCl, KCl, KCl-NaCl MgCl <sub>2</sub> , KCl-MgCl <sub>2</sub> NaCl-MgCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	800°+1000°C	1 atm	2,2+20·10 <sup>-7</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym	Dodatknie współczynniki temperaturowe rozpuszczalności. Rozpuszczalność fizyczna bez tworzenia trwałych połączeń z chlorem oraz bez dysocjacji chloru.
J.H.Shaffer, W.R.Grimes, G.M.Watson /1962/ [46]	LiF-BaF <sub>2</sub> - -ZrF <sub>4</sub> -ThF <sub>4</sub> - -UF <sub>6</sub> /65, 28, 5, 1, 1% mol/	BF <sub>3</sub>	500°+700°C	1,2+1,9 atm	500°C; 0,265·10 <sup>-3</sup> mol/ml·atm 550°C; 0,145·10 <sup>-3</sup> mol/ml·atm 600°C; 0,085·10 <sup>-3</sup> mol/ml·atm 700°C; 0,035·10 <sup>-3</sup> mol/ml·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym	Entalpia rozpuszczania ; -15,1 kcal/mol

1	2	3	4	5	6	7	8
J.L.Copeland, S.Radak /1967/ [63]	AgNO <sub>3</sub>	He, Ar	250°C	247+375 atm	Ar; 3,35·10 <sup>-6</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm He; 3,57·10 <sup>-6</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	manometryczna	
M.Kowalski, G.W.Harrington /1967/ [64]	PbCl <sub>2</sub> -KCl	Cl <sub>2</sub>	500°+640°C	1 atm	0,5+1,1 <sup>-7</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym i absorpcja w roztworze KJ	W zakresie niskich stężeń KCl rozpuszczalność rośnie z temperaturą.
V.Sh.Palankev, A.M.Skundin /1967/[65]	AlCl <sub>3</sub> -NaCl-KCl /eutektyka/	Cl <sub>2</sub>	100°+174°C	1 atm	100°C; 0,39·10 <sup>-4</sup> mol/ml·atm 174°C; 0,18·10 <sup>-4</sup> mol/ml·atm		Spadek rozpuszczalności ze wzrostem temperatury.
M.Peleg /1967/ [66]	LiNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	275°+340°C	do 30mmHg	LiNO <sub>3</sub> ; 1,61+0,59·10 <sup>-4</sup> mol/mol·mm NaNO <sub>3</sub> ; 2,2+1,5·10 <sup>-4</sup> mol/mol·mm KNO <sub>3</sub> ; 337°C; 2,0·10 <sup>-6</sup> mol/mol·mm	woltametryczna /rozkład elektrolityczny rozpuszczonej wody/	Spełnione prawo Henry'ego. Entalpie rozpuszczenia w LiNO <sub>3</sub> i NaNO <sub>3</sub> odpowiednio: -9,35 i -8,15 kcal/mol.
J.L.Copeland, L.Seibles /1968/ [67]	NaNO <sub>3</sub>	Ar	356°+441°C	151+395 atm	390°; 2,0·10 <sup>-6</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	manometryczna	Entalpia rozpuszczenia: -1,69 kcal/mol.
R.Kh.Kurmaev, S.A.Amirova /1968/ [68]	KCl, NaCl, KCl-NaCl /1:1/	VOCl <sub>3</sub>	700°+900°C	1 atm	KCl; 4,5/800°C/+25,3/900°C/%wag NaCl; 1,9/820°C/+5,5/900°C/%wag KCl-NaCl; 5,23/700°C/+10,8/900°C/%wag	zamrażanie	Wzrost rozpuszczalności ze wzrostem temperatury.
S.Allulli /1969/ [69]	LiNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> LiNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> - -KNO <sub>3</sub> LiClO <sub>4</sub> -KClO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	160°+315°C	5+50 mmHg	w stopach LiNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> rzędu 10 <sup>-5</sup> mol/mol·mm Hg w eutektyce LiClO <sub>4</sub> -KClO <sub>4</sub> rzędu 10 <sup>-3</sup> mol/mol·mm Hg	manometryczna	Rozpuszczalność spada ze wzrostem temperatury i rośnie ze wzrostem stężenia Li <sup>+</sup> . Próbowano określić rozpuszczalności H <sub>2</sub> S oraz CO <sub>2</sub> ; wartości rozpuszczalności były niemierzalne poniżej 10 <sup>-7</sup> mol/mol·mm.
G.A.Sacchetto, G.G.Bombi, M.Piozani /1969/ [70]	/Li, K/NO <sub>3</sub> -KJ	J <sub>2</sub>	435°+490°K	4·10 <sup>-5</sup> +0,5 atm	450°K; 1,46·10 <sup>-3</sup> mol/kg·atm	nasytanie przez barbotaż i analiza próbek na zawartość J <sub>2</sub> metodą fotometryczną	Oprócz rozpuszczalności fizycznej J <sub>2</sub> /g/=J <sub>2</sub> /rozp.ż stwierdzono bieg reakcji: J <sub>2</sub> /g/+J <sup>-</sup> =J <sub>3</sub> <sup>-</sup> . Entalpia rozpuszczenia: -4,4 kcal/mol.
B.Clever, D.E.Mather /1970/ [71]	LiNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub>	He, Ar, N <sub>2</sub>	330°+450°C	do 1000 atm	/0,5+2,8·10 <sup>-7</sup> mol/ml·bar	zamrażanie	Entalpie rozpuszczenia: 13+20 kJ/mol.
H.S.Hull, A.G.Turnbull /1970/ [72]	NaNO <sub>2</sub> -KNO <sub>3</sub> /45, 55% wag/	H <sub>2</sub> O	143°+279°C	do 24mmHg	od 61,0·10 <sup>-5</sup> mol/mol·Tr; 143°C do 4,6·10 <sup>-5</sup> mol/mol·Tr; 278°C	wypłukiwanie gazem obojętnym	Entalpie rozpuszczenia od -9,1 kcal/mol w 150°C do -8,4 kcal/mol w 250°C.
A.Block-Bolten, S.N.Flengas /1971/ [73]	AgBr	Br <sub>2</sub>	760°+950°C	1 atm	760°C; 1,08·10 <sup>-4</sup> mol/ml·atm 950°C; 0,41·10 <sup>-4</sup> mol/ml·atm	gravimetryczna	Entalpia rozpuszczenia: 8,27 kcal/mol.

1	2	3	4	5	6	7	8
M.L.Pearce /1965/ [55]	$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ /38 + 54% wag $\text{Na}_2\text{O}$ /	$\text{CO}_2$	$850^\circ+1150^\circ\text{C}$	1 atm	$10^{-2}+1\%$ wag $\text{CO}_3^{-2}$	zamrażanie i określanie ilości $\text{CO}_2$ metodą próżniowego topienia próbki	Spadek ilości rozpuszczonego $\text{CO}_2$ ze wzrostem temperatury oraz wzrost w miarę wzrostu zawartości $\text{Na}_2\text{O}$ .
D.Bratland, K.Grjotheim, C.Krhon, K.Motzfeldt /1966/ [27]	$\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{KBr};$ KJ	$\text{CO}_2$	$700^\circ+1000^\circ\text{C}$	1 atm	$5 \cdot 10^{-7}+10^{-6}$ mol/ml·atm	wolumetryczna, grawimetryczna, zamrażanie, wypłukiwanie gazem obojętnym	Entalpie rozpuszczania w $\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{KBr}$ odpowiednio równe: 5,9; 4,5; 4,0 kcal/mol. Metodę wolumetryczną oceniono jako nieprzydatną.
J.L.Copeland, L.Seibles /1966/ [56]	$\text{NaNO}_3$	$\text{N}_2$	$355^\circ+454^\circ\text{C}$	140+426 atm	równanie zależności temperaturowej: $\log K_p = -6,64+597/T$	manometryczna	Entalpia rozpuszczania azotu: -2,73 kcal/mol. Przyjęto istnienie dwóch zjawisk: egzotermicznego efektu solwatacji i endotermicznego efektu tworzenia dziury.
J.L.Copeland, W.C.Zybko /1966/ [57]	$\text{NaNO}_3$	Ar, He	$369^\circ\text{C}$	Ar do 451at He do 321at	Ar; $17,2 \cdot 10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> ·atm He; $22,7 \cdot 10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> ·atm	manometryczna	
V.N.Devyatkin, E.A.Uksho /1966/ [58]	$\text{KCl}, \text{NaCl},$ $\text{RbCl}, \text{CsCl},$ $\text{KCl}-\text{NaCl}$	HCl	$480^\circ+1000^\circ\text{C}$	0,2+1atm	$1,0+9,8 \cdot 10^{-6}$ mol/cm <sup>3</sup> ·atm		Spełnione prawo Henry'ego. Entalpie rozpuszczania chlorowodoru w $\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{RbCl}, \text{CsCl}$ i w stopie $\text{NaCl}-\text{KCl}$ /1:1/ są odpowiednio równe: 8,4; 3,1; -1,4; -4,2 oraz -2,3 kcal/mol. Wsunięto przypuszczenie o tworzeniu kompleksów połączonych wiązaniem wodorowym $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{Cl}$
P.E.Field, J.H.Shaffer /1966/ [59]	$\text{LiF}-\text{BeF}_2$ /66+34% mol Li/	HF, DF	$500^\circ+700^\circ\text{C}$	1+2 atm	HF; $3,37+1,51 \cdot 10^{-4}$ mol/ml·atm DF; $2,96+1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/ml·atm		Entalpie rozpuszczania dla HF i DF odpowiednio: -5,98 i -6,43 kcal/mol.
Yu.M.Ryabukhin /1966/ [60]	$\text{NaCl}-\text{KCl}$ /1:1/	$\text{Cl}_2$	$750^\circ+1000^\circ\text{C}$	0,2+1atm	$784^\circ\text{C}; 7 \cdot 10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem obojętnym	Wzrost rozpuszczalności ze wzrostem temperatury.
M.Schenke, G.H.J.Broers, J.A.A.Ketelaar /1966/ [61]	$\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ /53, 47% mol/ $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-$ $-\text{K}_2\text{CO}_3$ /43, 32, 25% mol/	$\text{O}_2$	$600^\circ+800^\circ\text{C}$	1 atm	$750^\circ\text{C}$ $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3; 4 \cdot 10^{-7}$ mol/ml·atm $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ $6 \cdot 10^{-7}$ mol/ml·atm	miareczkowanie amperometryczne rozpuszczonego tlenu za pomocą $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{s}$ /	Entalpia rozpuszczania w układzie dwuskładnikowym: 14,9 kcal/mol, w układzie trójskładnikowym 17,7 kcal/mol.
G.Bertozi /1967/ [62]	$\text{LiNO}_3-\text{NaNO}_3$ $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$ $\text{LiNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$230^\circ+280^\circ\text{C}$	5+30mmHg	$0,054+0,232$ milimola/mol·mmHg	grawimetryczna	Spełnione prawo Henry'ego. Brak hydrolizy. Addytywność rozpuszczalności wody w mieszanych rozpuszczalnikach. Entalpia rozpuszczania: -8,1+ -12,5 kcal/mol.

1	2	3	4	5	6	7	8
H.Scholze, H.O.Mulfinger /1962/  [47]	szkła typu $M_2O \cdot 2SiO_2$	He, $H_2O$	He $1200^\circ + 1480^\circ C$ $H_2O$ $1250^\circ + 1750^\circ C$		He; $K_c = 0,012 + 0,035$ $H_2O$ ; $K_c = 7 + 45$		Entalpie rozpuszczania dla He: $4 + 12 \text{ kcal/mol}$ ; dla $H_2O$ : $9 \text{ kcal/mol}$ . Rozpuszczalność $H_2O$ wzrasta ze wzrostem zaw. met.alk., ze wzrostem promie- nia met.alk. i ze wzrostem temperatury.
G.M.Watson, R.B.Evans, W.R.Grimes, N.V.Smith /1962/  [48]	$LiF \cdot BeF_2$ /64, 36% mol/	He, Ne, Ar, Xe	$500^\circ + 800^\circ C$	$1 + 2 \text{ atm}$	w $600^\circ C$ He; $K_c = 4,75 \cdot 10^{-3}$ Ne; $K_c = 3,32 \cdot 10^{-3}$ Ar; $K_c = 7,02 \cdot 10^{-4}$ Xe; $K_c = 1,65 \cdot 10^{-4}$	wypłukiwanie gazem oboję- tnym	
H.O.Mulfinger, H.Meyer /1963/  [49]	$16Na_2O \cdot 10CaO \cdot$ $74SiO_2$	$N_2$	$1400^\circ C$	$1 \text{ atm}$	$3,5 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3 \cdot \text{atm}$		
T.L.Lukmanova, Ya.E.Vilnyanskij /1964/  [50]	$NaCl, KCl, MgCl_2$ $KCl-NaCl$ /1:1/ $KCl-MgCl_2$ /1:1/	HCl	$800^\circ + 900^\circ C$ $KCl-MgCl_2$ $500^\circ - 840^\circ C$	$1 \text{ atm}$	$KCl$ ; $0,0122 + 0,0086\%$ wag $NaCl$ ; $0,0199 + 0,0118\%$ wag $MgCl_2$ ; $0,108 + 0,0995\%$ wag $KCl-NaCl$ ; $0,343 + 0,0158\%$ wag $KCl-MgCl_2$ ; $0,119 + 0,078\%$ wag	wypłukiwanie gazem oboję- tnym	Entalpie rozpuszczania HCl w: $KCl, NaCl, KCl-NaCl,$ $KCl-MgCl_2$ oraz $MgCl_2$ wynoszą odpowiednio: $-8,1; -19,1; -18,8;$ $-2,2; -2,0 \text{ kcal/mol}$ .
M.L.Pearce /1964/  [51]	$Na_2O-SiO_2$ /25, 35, 43, 56% wag $Na_2O$ /	$CO_2$	$950^\circ - 1300^\circ C$	$1 \text{ atm}$		zamrażanie	Znaczne efekty zakłócające pomiar /np.wysoka lepkość/.
J.L.Copeland, W.C.Zybko /1965/  [52]	$NaNO_3$	Ar	$369^\circ C$	$1 + 451$ $\text{atm}$	$17,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{atm}$	manometryczna	Rozpatrywane są dwie skrajne możliwości lokowania się czą- steczek rozpuszczonego gazu w soli: 1. W dziurach wytworzo- nych przez cząsteczki gazu, 2. W dziurach strukturalnych obecnych w soli.
T.E.Geckle /1965/  [53]	$KNO_3-NaNO_3$ /1:1/	$H_2O$	$350^\circ C$	$2 + 11$ $\text{mmHg}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/mol} \cdot \text{atm}$	kulometryczne oznaczenie ilości wody w stopie	
H.Hang, L.F.Albright /1965/  [54]	/Na, K/ / $NO_3, Cl$ / $Na^+; 54,3 \text{ Cl}^-;$ $2,4,5\%$ mol $K/NO_3, Cl/$ $6\%$ mol $Cl^-$ $KNO_3$	$H_2O$	$200^\circ - 360^\circ C$	do $1$ $\text{atm}$	$200^\circ C$ ; $11\%$ mol $360^\circ C$ ; $1,2\%$ mol	wypłukiwanie gazem oboję- tnym	Prawo Henry'ego spełnione w całym zakresie ciśnień. W zakresie stosowanych stężeń nie stwierdzono zależności rozpuszczalności od składu stopu. Entalpia rozpuszczania $H_2O$ ; $-8,35 \text{ kcal/mol}$ .

1	2	3	4	5	6	7	8
P.E.Field, W.J.Green /1971/  [74]	NaNO <sub>3</sub>	He, Ar, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	315 <sup>o</sup> +402 <sup>o</sup> C	0,5+2 atm	w 350 <sup>o</sup> C: He; 1,06·10 <sup>-7</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm Ar; 0,72·10 <sup>-7</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm N <sub>2</sub> ; 2,24·10 <sup>-7</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm CO <sub>2</sub> ; 1,05·10 <sup>-7</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem oboję- tnym	Entalpie rozpuszczenia: He, Ar, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> wynoszą odpowiednio: 3,2; 3,5; 2,7; -2,7 kcal/mol.
A.P.Malinauskas, D.M.Richardson, J.E.Savolainen, J.H.Shaffer /1972/  [75]	LiF-BeF <sub>2</sub> /eutektyk/	He, H <sub>2</sub>	600 <sup>o</sup> C	1+2 atm	He; 8,40·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm H <sub>2</sub> ; 4,34·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·atm	wypłukiwanie gazem oboję- tnym	
F.Paniccia, P.G.Zambonin /1972/  [76]	NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> /1:1/	He, Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	500 <sup>o</sup> +600 <sup>o</sup> K		w 533 <sup>o</sup> K He; 3,5·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·bar Ar; 1,3·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·bar O <sub>2</sub> ; 1,0·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·bar CH <sub>4</sub> ; 0,97·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·bar N <sub>2</sub> ; 0,88·10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> ·bar	manometryczna	Wartości entalpii rozpuszczenia zawarte między 16,5+18,5 kJ/mol.



Z analizy tabeli wynikają pewne ogólne spostrzeżenia.

Jak się okazuje, najintensywniej badano azotany oraz halogenki metali alkalicznych. Wiele prac poświęcono również badaniom rozpuszczalności gazów w układach tlenkowych o charakterze szkielek. Z gazów zdecydowanie najintensywniej zajmowano się gazami szlachetnymi i w następnej kolejności parą wodną. Są też prace, w których badano rozpuszczalność dwutlenku węgla, azotu, tlenu, halogenów / $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ / oraz chłorowodoru i fluorowodoru. W sumie należy stwierdzić, że mimo znacznego zainteresowania rozpuszczalnością gazów w solach stopionych badania prowadzono w dość ograniczonej ilości układów. W szczególności brak prac /poza pracą Bertozziego [62] oraz Shaffera i współprac. [38] / na temat rozpuszczalności gazów w dwuskładnikowych układach soli stopionych i jej zmienności ze składem stopu.

W podanym zestawieniu widoczne są pewne niezgodności wyników. Przyczyna rozbieżności wyników w pracach Grjotheima, Heggelunda i współprac. [43] oraz Bratlanda, Grjotheima i współprac. [28] została wyjaśniona w tej drugiej pracy z 1966r. Autorzy podają wyniki badań, w których powtórzyli pomiary rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w  $\text{NaCl}$  i  $\text{KCl}$  posługując się różnymi metodami i uzyskując wartości rozpuszczalności niemal o rząd wielkości niższe. Zawyżenie wyników we wcześniejszej pracy /z 1962r./ tłumaczą przereagowywaniem dwutlenku węgla z metalicznym niklem obecnym w roztworze wskutek korozji aparatury.

Nie jest natomiast jasny fakt zawyżenia o rząd wielkości wyników Copelanda [52,56, 57, 67] w stosunku do wy-

ników rozpuszczalności w identycznych układach /gazy szlachetne i azot w azotanie sodu/ podawanych przez innych autorów [71, 74, 76]. Ma tu miejsce nie tylko niezgodność wartości, lecz również odmienny przebieg zależności temperaturowych. Copeland jako jedyny uzyskał ujemne entalpie rozpuszczania. Na niezgodności te zwrócili uwagę Field i Green [74] sugerując pewne niedopatrzania w metodyce pomiarowej stosowanej przez Copelanda.

Z analizy tabeli 1 wynika, że rozpuszczalności gazów szlachetnych we wszystkich badanych solach /azotany, chlorki, fluorki, układy tlenkowe/ są rzędu  $10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>·atm i rosną w kierunku od ksenonu do helu, przy czym entalpie rozpuszczania są wszędzie dodatnie. Wyjątkiem są, jak już zaznaczono, prace Copelanda. Ponieważ atomy gazu szlachetnego lokując się w ciekłej soli nie reagują z nią, mówi się wówczas o rozpuszczalności fizycznej charakteryzującej się niskimi wartościami rozpuszczalności i dodatnimi współczynnikami temperaturowymi /  $\Delta H > 0$ /. Przejście do wyższych rozpuszczalności rzędu  $10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> · atm, jak w przypadku CO<sub>2</sub> czy też rzędu  $10^{-4}$  ÷  $10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup> · atm, jak w przypadku pary wodnej, nie musi oznaczać, że rozpuszczalność ta jest związana z reakcją chemiczną. Podwyższenie rozpuszczalności może być wynikiem zwiększenia oddziaływań związanych np. z pojawieniem się znacznego momentu dipolowego w cząsteczce rozpuszczonego gazu, czy też z jej zwiększoną polaryzowalnością. O tym, że rozpuszczalność ma charakter rozpuszczalności chemicznej nie będzie również decydował ujemny znak

entalpii rozpuszczania. Do twierdzenia, że ma się do czynienia z rozpuszczalnością typu chemicznego, konieczne są dodatkowe informacje, dotyczące przebiegu ewentualnej reakcji, czy informacje pozwalające identyfikować produkty reakcji. Przykładem pracy, w której autorzy rozpatrują możliwość rozpuszczalności typu chemicznego jest praca Grimmesa i Watsona [38]. Autorzy badali rozpuszczalności fluorowodoru w mieszaninach NaF - ZrF<sub>4</sub> o zawartości NaF od 45 do 80,5% mol. Uzyskano wartości rozpuszczalności dużo wyższe niż dla gazów szlachetnych /rzędu 10<sup>-5</sup> mol/cm<sup>3</sup> · atm/ oraz odmiennie, jak w przypadku gazów szlachetnych, ujemne wartości współczynników temperaturowych rozpuszczalności. Autorzy przypuszczają, że prawdopodobnie ma miejsce tworzenie się związków typu NaF · HF. Podstawą takich przypuszczeń są nie tylko podwyższone wartości rozpuszczalności i ujemne współczynniki zależności temperaturowych, lecz również zaobserwowana silna zależność rozpuszczalności od składu stopu, a konkretnie od zawartości w stopie fluorku sodu. Przy wzroście zawartości NaF od 45 do 80,5% mol ma miejsce przeszło dziesięciokrotny wzrost rozpuszczalności fluorowodoru. Jednocześnie ze zmianą rozpuszczalności zmienia się znacznie entalpia rozpuszczania: od -3,85 kcal/mol dla zawartości 45% mol NaF do -9,70 kcal/mol dla zawartości 80,5% mol NaF. Dodatkowym potwierdzeniem powyższych przypuszczeń jest praca Windsora i Cady'ego [77], którzy badając wykresy fazowe w układach M<sub>alk</sub>F-HF stwierdzili istnienie szeregu związków typu M<sub>alk</sub>F · nHF. Wyniki pracy Windsora i Cady'ego pominięto w tabeli. Nie podano również pracy Klemma i Hussa, [78], którzy

stwierdzili, że gazowy fluor reaguje ze solami typu  $KCl$  -  $MCl_2$  / $M = Co, Ni, Cu$  i  $Fe$ / tworząc związki typu  $K_3CoF_4$  czy  $K_2NiF_6$  oraz pracy Trippa i Braunsteina [79], którzy badali prężność pary wodnej nad układami  $LiNO_3-KNO_3-H_2O$ . Na podobnej zasadzie pominięto w zestawieniu i inne prace, raczej pośrednio związane z rozpuszczalnością gazów w solach stopionych, jak np. prace Kenney'a i współpr., dotyczące badań kinetyki reakcji zachodzących z udziałem ciekłej soli i fazy gazowej [80 ÷ 82].

### 3.2. Metody pomiaru rozpuszczalności gazów w solach stopionych

Istnieje wiele metod pomiaru rozpuszczalności gazów w cieczach. Są one przedstawione wyczerpująco w przeglądowym artykule Battino i Clevera [29]. Przy pomiarach rozpuszczalności gazów w stopionych solach występują znaczne trudności doświadczalne i dlatego tylko niektóre z tych metod znalazły zastosowanie do tego rodzaju cieczy. Metody te można podzielić następująco:

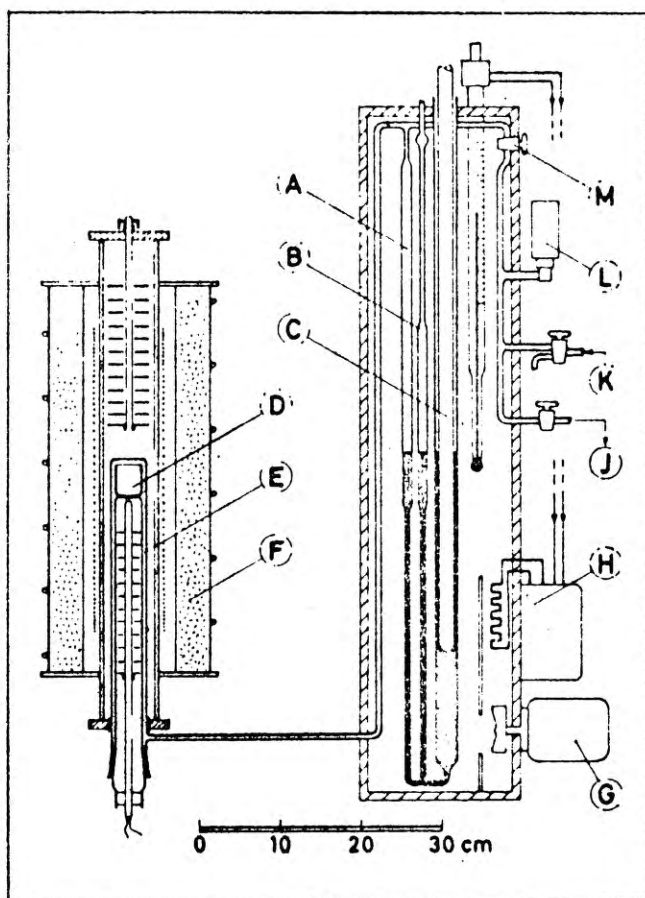
1. metody polegające na pomiarze ilości rozpuszczonego gazu bez jego desorpcji z badanej próbki soli /metody absorbcyjne/;
2. metody polegające na pomiarze ilości gazu zdesorbowanego.

#### 3.2.1. Metody polegające na pomiarze ilości rozpuszczonego gazu bez jego desorpcji

##### 1. Metoda wolumetryczna.

Metodę tę w odniesieniu do soli stopionych zastosowa-

li jedynie Bratland i współpr. [28]. Schemat aparatury jest przedstawiony na rys. 1.



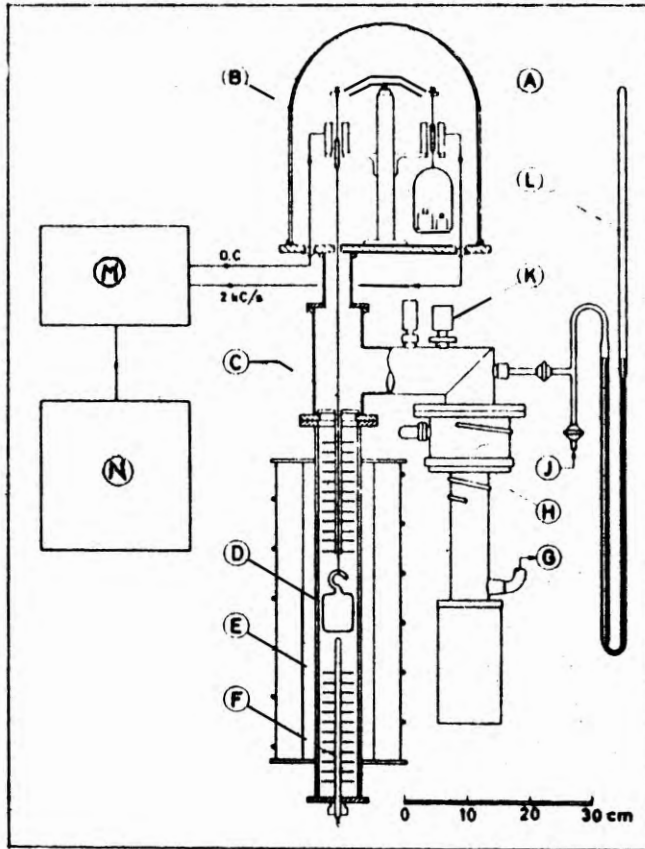
Rys. 1. Metoda wolumetryczna [28]. A - biureta gazowa, B - rurka wyrównawcza, C - tłok szklany do regulacji poziomu rtęci, D - tygiel platynowy z solą stopioną, E - współśrodkowa rura szklana, F - - piec rurowy, G - silnik wentylatora, H - regulator temperatury, I - do pompy rotacyjnej, K - - wlot gazu, L - miernik Piraniego, M - zawór zamknięty w trakcie pomiarów.



Pomiar polega na określeniu różnicy między objętością gazu wpuszczonego nad sól na początku pomiaru i objętością gazu po ustaleniu się równowagi rozpuszczania przy zachowaniu stałego ciśnienia /1 atm/. Gaz jest wprowadzany nad próbkę nieco poniżej temperatury topnienia soli. W tej samej temperaturze wyznaczano początkową objętość gazu, zakładając brak rozpuszczalności w zestalonej soli. Objętość końcową określano po ogrzaniu ampułki z solą do temperatury pomiaru i ustaleniu się równowagi. Wymagało to uwzględnienia zmiany objętości gazu spowodowanej ogrzaniem przestrzeni szkodliwej w ampułce z solą do temperatury pomiaru. Tak więc objętość rozpuszczonego gazu wyznaczano nie bezpośrednio, lecz z pomiaru objętości początkowej i końcowej. Błąd pomiaru zmiany objętości gazu wynosi według autorów  $\pm 25\%$  i będzie wzrastał wraz z podnoszeniem temperatury pomiaru. Autorzy ocenili negatywnie możliwość poprawy dokładności metody i zrezygnowali z jej stosowania na korzyść metody wagowej i zamrażania. Wydaje się, że dokładność tej metody można jednak łatwo podwyższyć przez powiększenie stosunku objętości próbki soli do objętości "martwej" gazu nad tą próbką.

## 2. Metoda wagowa.

Polega ona na mierzeniu masy próbki soli stopionej w trakcie rozpuszczania lub desorpcji gazu. Metoda ta należy więc jednocześnie do pierwszej i do drugiej grupy metod. Na rys.2 przedstawiony jest schemat aparatury stosowanej przez Bratlanda i współpr. [28] do pomiaru rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionych chlorkach metali alkalicznych.



Rys. 2. Metoda wagowa [28]. A - czujnik wychylenia wagi, B - cewka indukcyjna, C - drut do zawieszenia próbki, 60Pt - 40Rh, D - kwarcowe naczynko z solą stopioną, E - piec rurowy, F - osłona termopary, G - do wstępnej pompy próżniowej, H - dyfuzyjna pompa olejowa, I - wlot gazu, K - próżniomierze Piraniego i Penniga, L - manometr rtęciowy, M - przystawka elektroniczna, N - ciągły zapis zmiany masy próbki.

Zasadniczą wadą metody jest trudność ustalenia początkowej masy próbki soli. Związane jest to z zakłóceniami we wskazaniach wagi, wywołanymi ustaleniem nowego ciśnienia gazu. Pewien błąd pomiaru wynika ze zmiany masy próbki soli spowodowanej jej parowaniem. Błąd związany z tymi zakłóceniami jest trudny do ścisłego określenia. Wydaje się jednak, że może on być przyczyną znacznych /sięgających 60%/ odchyleń punktów doświadczalnych od linii prostej, wyrażającej prawo Henry'ego. Inną wadą tej metody jest brak mieszania próbki. Zastosowanie mieszania związane byłoby w tym przypadku ze znacznymi trudnościami technicznymi. Zaletą metody jest pomiar bezpośredni oraz możliwość pomiaru kinetyki rozpuszczania gazu.

### 3. Metoda manometryczna.

W metodzie tej ilość rozpuszczonego lub zdesorbowanego gazu jest określana na podstawie pomiaru zmiany ciśnienia gazu pozostającego w kontakcie z badaną próbką soli. Objętość przestrzeni gazowej jest znana z cechowania. W najczęściej stosowanej wersji metody manometrycznej zmianę ciśnienia, związaną z absorpcją lub desorpcją, uzyskuje się odejmując ciśnienie gazu po ustaleniu się równowagi od ciśnienia początkowego. Ponieważ obie wartości ciśnienia są tego samego rzędu, uzyskana różnica jest bardzo mała i obarczona znacznym błędem, decydującym o małej dokładności metody.

Ostatnio ukazała się praca Paniccii i Zambonina [76], w której autorzy wyeliminowali powyższy błąd przez zastoso-

wanie manometru różnicowego. Pozwoliło to na bezpośredni pomiar zmiany ciśnienia gazu nad próbką soli, spowodowanej rozpuszczaniem się gazu. W aparaturze tej autorzy zmierzili najniższe jak dotychczas wartości stałych Henry'ego rozpuszczalności gazów w solach stopionych.

Metoda wymaga bardzo dokładnego mikromanometru do pomiaru różnicy ciśnień rzędu  $2 \div 5$  torów przy całkowitym ciśnieniu bliskim ciśnieniu atmosferycznemu oraz wyeliminowania wszelkich drgań aparatury zakłócających pomiar.

#### 4. Metoda transpiracyjna.

Metoda ta była zastosowana jedynie przez Trippa i Braunsteina [79] do pomiaru rozpuszczalności pary wodnej w stopionych azotanach. Zasada metody jest następująca: strumień gazu nośnego nasycony w odparowniku parą wodną przechodzi przez naczynie z badaną solą stopioną. Ilość rozpuszczonej pary wodnej jest określana na podstawie bilansu masy przed i za tym naczyniem.

Poważną wadą metody jest niemożność osiągnięcia stanu równowagi również przez desorpcję pary wodnej, a więc brak niezawodnego kryterium osiągnięcia tej równowagi.

#### 5. Metoda kriometryczna.

Metoda ta polega na pomiarze obniżenia temperatury krzepnięcia soli, spowodowanego rozpuszczaniem się w niej gazu. Zakłada się idealność roztworu gazu w soli oraz nierozpuszczalność gazu w fazie stałej; ponadto wymagane są informacje o ewentualnej dysocjacji bądź asocjacji cząsteczek rozpuszczonego gazu. Metoda jest stosunkowo

mało dokładna. Frame i współpr. [42] próbowali tą metodą określić rozpuszczalność azotu i tlenu w azotanach. Nie uzyskali mierzalnych obniżeń temperatury topnienia, co odpowiada rozpuszczalnościom poniżej  $10^{-4}$  mol/mol · atm .

#### 6. Metody elektrochemiczne i chemiczne.

Istotą metod należących do tej grupy jest wykorzystanie specjalnych własności roztworu, celem przeprowadzenia analizy na zawartość rozpuszczonego gazu. Możliwości zastosowania tych metod są więc bardzo ograniczone.

Geckle [53] oznaczał rozpuszczalność wody w stopionym eutektyku  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  metodą kulometryczną. Tą samą metodą Peleg [66] mierzył rozpuszczalność wody w stopionych azotanach metali alkalicznych.

Schenke i współpr. [61] oznaczali rozpuszczalność tlenu w węglanach metodą miareczkowania amperometrycznego. Sachetto, Bombi i Fiorani [70] oznaczali rozpuszczalności jodu w stopach  $\text{Li, K/NO}_3 - \text{KJ}$  przez analizę fotometryczną próbek soli nasyconych gazem. Zakładano, że gaz nie desorbuje z pobieranych próbek soli podczas ich krzepnięcia.

#### 3.2.2. Metody polegające na pomiarze ilości zdesorbowanego gazu

##### 1. Metoda wypłukiwania gazem obojętnym

W literaturze angielskiej metoda jest określana terminem "stripping". Zasada metody jest następująca.

Ciekła sól jest nasycona pod określonym ciśnieniem cząstkowym badanego gazu aż do osiągnięcia równowagi. Na-



stępnie z próbki soli wypłukuje się rozpuszczony gaz strumieniem gazu obojętnego. Ilość wypłukanego gazu określa się na podstawie analizy stężeń w strumieniu gazu obojętnego. Zależnie od rodzaju badanego gazu stosuje się różne metody analizy: spektrometrię masową [36], chromatografię [74] lub inne [37, 43, 45].

Zaletą metody jest możliwość zwiększania dokładności pomiaru przez powiększenie objętości badanej próbki soli. Związane jest to jednak z pracochłonnym przygotowywaniem znacznych ilości soli /do 10 kg na jeden pomiar/.

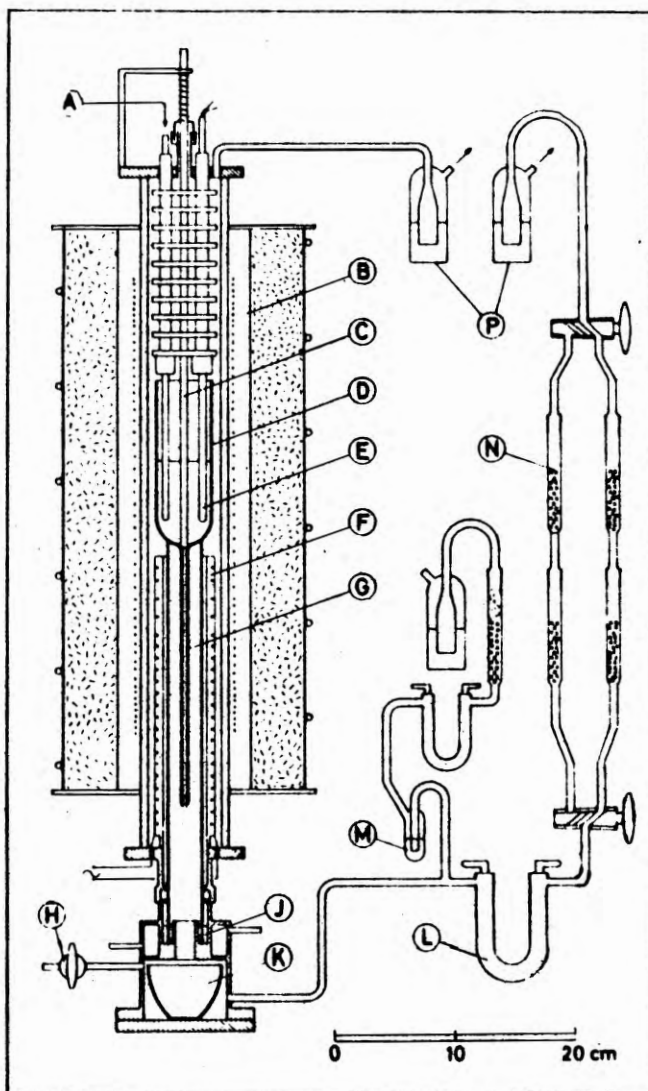
Zasadniczą wadą tej metody jest niebezpieczeństwo popękania znacznego, trudnego do uwzględnienia błędu systematycznego, spowodowanego trwałym związaniem części rozpuszczonego gazu.

## 2. Metoda zamrażania

W metodzie tej zakłada się całkowitą desorpcję gazu w czasie krzepnięcia soli. Nasycony roztwór badanego gazu w soli, w znanych warunkach ciśnienia i temperatury, wprowadza się do chłodzonego naczynia wypełnionego gazem obojętnym. Ilość zdesorbowanego gazu w wyniku krzepnięcia soli jest oznaczana analitycznie, np. przez pochłanianie w płuczkach /rys. 3/. Cleaver i Mather [71] zastosowali tę metodę do badań rozpuszczalności pod wysokimi ciśnieniami dochodzącymi do 1 Kbara.

Zasadniczą wadą metody jest fakt, że założenie na którym się ona opiera nie jest ogólnie słuszne, przy czym brak jest dokładnych metod pozwalających na stwierdzenie,

czy gaz zdesorbował całkowicie w czasie krzepnięcia soli.  
Metoda ta nie pozwala na pomiar szybkości rozpuszczania.



Rys. 3. Metoda zamrażania [28]. A - wlot dwutlenku węgla, B - piec rurowy, C - rurka zamykająca z tlenku glinu, D - kwarcowe naczynko z solą stopioną, E - osłona termopary, F - pomocniczy piec rurowy, G - kapilara kwarcowa, H - zawór wlotowy azotu, I - uszczelnienie rtęciowe, K - komora chłodzona wodą z tygłem kwarcowym, L - środek suszący, M - zabezpieczający zawór rtęciowy, N - pochłaniacze  $\text{CO}_2$ , P - zamknięcie hydrostatyczne na wylocie gazu.

### 3.2.3. Ocena stosowanych metod pomiaru rozpuszczalności gazów w solach stopionych

Dla oceny metody pomiaru konieczne jest wzięcie pod uwagę własności badanego układu, żądanej dokładności pomiaru, czasu jakim dysponujemy oraz posiadanych możliwości aparaturowych. Dokładność pomiaru jest zależna od rzędu wielkości mierzonej rozpuszczalności, i to w różny sposób dla poszczególnych metod. Dlatego ścisłe porównanie dokładności różnych metod jest możliwe tylko przez wykonanie kilkoma metodami tego samego pomiaru. Jedynie Bratland i współpr. [28] przeprowadzili takie porównanie. Autorzy ci zmierzili rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionych chlorkach metali alkalicznych metodami: wolumetryczną, wagową i zamrażania. Wyniki uzyskane tymi trzema różnymi metodami były zgodne. Metody te nie były więc obarczone błędami systematycznymi. Według autorów powtarzalność wyników w metodzie zamrażania jest taka sama lub nieco wyższa niż w metodzie wagowej.

Metodę wolumetryczną ocenili jako znacznie mniej dokładną i, nie widząc możliwości poprawy dokładności, zrezygnowali z jej dalszego stosowania.

Pewnych informacji o możliwościach pomiarowych poszczególnych metod dostarcza tabela 1. Jak widać, najniższe rozpuszczalności rzędu  $10^{-8}$  mol/cm<sup>3</sup> · atm, były mierzone tylko metodą wypłukiwania gazem obojętnym oraz metodą mikromanometru różnicowego. Rozpuszczalności rzędu  $10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup> · atm mierzono metodami zamrażania i grawime-

tryczną. Pozostałe metody były stosowane jedynie do wyznaczenia rozpuszczalności rzędu  $10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> · atm lub wyższych.

Przy ocenie przedstawionych metod pomiaru rozpuszczalności należy liczyć się z niebezpieczeństwem, że pewne metody mogą być obarczone znacznymi błędami, powtarzającymi się systematycznie i nie zauważalnymi z powodu dobrej powtarzalności wyników. Wydaje się, że właśnie takie niezidentyfikowane błędy mogą być jedynym wyjaśnieniem rozbieżności wyników zestawionych w tabeli 2, a dotyczących tego samego układu. Jak widać, rozbieżności te przekraczają wielokrotnie błędy standardowe, podawane przez autorów na podstawie powtarzalności wyników.

Tabela 2

Układ	Metoda	Stała Henry'ego $10^7 \cdot K$ [mol/cm <sup>3</sup> ·atm]	Ciepło rozpuszczenia $\Delta H$ [kcal/mol]	Autor
He-NaNO <sub>3</sub> T=637°K	"stripping"	1,06 ± 0,01	3,22 ± 0,18	Field i współpr. [74] Clever i współpr. [71] Copeland, Zybko [52]
	zamrażania	2,16 ± 0,01	3,28 ± 0,11	
	manometryczna	17,2 ± 1,7 <sup>x/</sup>		
N <sub>2</sub> -NaNO <sub>3</sub> T=637°K	"stripping"	2,24 ± 0,03	2,74 ± 0,83	Field i współpr. [74] Clever i współpr. [71]
	zamrażania	0,58 ± 0,07	3,96 ± 2,2	

x/T=642°K

Błędy systematyczne mogą być związane z niespełnieniem przez układ przyjętych założeń, takich jakie czyni się w metodach grupy drugiej oraz w metodach elektrochemicznych i kriometrycznej. Dlatego do pomiarów rozpuszczalności w układach, o których brak jest dodatkowych informacji potwierdzających słuszość przyjmowanych założeń, najpewniejszymi wydają się metody bezpośredniego określenia ilości rozpuszczającego się gazu, tzn. metoda manometryczna, wolumetryczna, wagowa i transpiracyjna.

### 3.3. Modele rozpuszczalności gazów w solach stopionych

#### 3.3.1. Model Blandera

Do interpretacji wyników rozpuszczalności gazów w solach stopionych aktualnie najczęściej stosowany jest wzór Blandera [37]. Szczególnie zwięźle i jasno wyrowadzenie wzoru Blandera przedstawił w swojej pracy Bratland i współpracownicy [28]. Proces rozpuszczania dzielą ci autorzy na dwa fikcyjne etapy.

W pierwszym etapie następuje rozprężenie gazu od ciśnienia  $p$  do ciśnienia  $p'$ , przy którym stężenie objętościowe gazu w fazie gazowej  $c'_g$  jest równe równowagowemu stężeniu tego gazu rozpuszczonego w cieczy  $c_d$  pod ciśnieniem  $p$ . Przyjęto, że gaz ma własności gazu doskonałego, czyli spełniona jest zależność

$$c'_g = \frac{p'}{RT} = c_c \quad /5/$$

Molowa zmiana entropii w tym procesie wynosi wobec tego



$$\Delta S_1 = -R \ln \frac{p'}{p} = -R \ln \frac{c_c}{c_g} = -R \ln K_c \quad /6/$$

gdzie  $c_g = \frac{p}{RT}$  - stężenie gazu w fazie gazowej pod ciśnieniem  $p$  i w temperaturze  $T$ ,

$$K_c = \frac{c_c}{c_g} - \text{stała Ostwalda.}$$

Ponieważ entalpia gazu doskonałego nie zależy od ciśnienia, więc molowa zmiana entalpii w tym procesie jest równa zero  $\Delta H_1 = 0$ . Molowa zmiana entalpii swobodnej wynosi więc

$$\Delta G_1 = -T \Delta S_1 = RT \ln K_c \quad /7/$$

W drugim etapie następuje przeniesienie mola gazu z fazy gazowej do fazy ciekłej bez zmiany stężenia objętościowego gazu  $c'_g = c_c$ . Ponieważ proces sumaryczny dotyczy warunków równowagi, więc molowa zmiana entalpii swobodnej w tym procesie  $\Delta G = 0$ . Z własności funkcji stanu wynika dodatkowo, że

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0. \quad /8/$$

Z równań /7/ i /8/ wynika, że

$$\Delta G_2 = -RT \ln K_c \quad /9/$$

Dalszy tok rozumowania oparty jest na podstawowym dla modelu Blandera założeniu, że każda rozpuszczająca się cząsteczka gazu wytwarza własną "dziurę" w cieczy. Molową entalpię rozpuszczania  $\Delta G_2$  przyrównano do pracy utworzenia mola dziur w cieczy równej pracy powiększenia powierzchni cieczy o  $NA$ ,

$$\text{czyli} \quad \Delta G_2 = NA\delta, \quad /10/$$

gdzie  $N$  - liczba Avogadro,

$\delta$  - napięcie powierzchniowe cieczy,

A - powierzchnia cząsteczki gazu.

$$\text{Ostatecznie} \quad -NA\delta$$
$$\ln K_c = \frac{-NA\delta}{RT}$$

Blander podkreśla, że przyjęcie równości /10/ stanowi duże uproszczenie zagadnienia, gdyż pojedyncze cząsteczki cieczy są tu traktowane jako medium ciągłe. Przyjęto mianowicie, że mikro-napięcie powierzchniowe  $\delta_{\text{mikro}}$ , tzn. napięcie powierzchniowe w pojedynczej dziurze, jest równe makronapięciu powierzchniowemu

$$\delta_{\text{mikro}} = \delta$$

Powyższa równość zakłada również niezależność napięcia powierzchniowego od powierzchni dzury.

Reiss, Frisch i Lebowitz [83] w oparciu o teorię płynu sztywnych kul wyprowadzili zależność na pracę utworzenia dziury\*. Jest to równoznaczne z obliczeniem wartości  $\delta_{\text{mikro}}$ . Należy jednak podkreślić że, rozważań tych nie można stosować do ciekłego chlorku cynkowego, w którym jako elementy struktury nie występują pojedyncze cząstki. Silnie usieciowany charakter struktury tej cieczy został opisany w p. 4.

Drugim uproszczeniem ujętym w równaniu /10/ jest przyjęcie, że powierzchnia dzury jest równa powierzchni cząsteczki rozpuszczonego gazu. Rzeczywista powierzchnia dzury może być od niej większa ze względu na możliwość termicznych ruchów cząsteczki.

Trzecim uproszczeniem przyjętym przez Blandera jest nieuwzględnienie oddziaływań pomiędzy cząsteczką rozpuszczo-

---

\* Jest również jedna praca w której autorzy korzystają z modelu sztywnych kul do przewidywania rozpuszczalności gazów w solach stopionych [128]. Przykładem pełniejszego opracowania wyników rozpuszczalności gazów w cieczach na podstawie modelu sztywnych kul są prace Wilhelma i Battino [129] oraz Staveley'a [130].

nego gazu a cząsteczkami /jonami/ rozpuszczalnika.

### 3.3.2. Model Uhliga

Swój model Uhlig przedstawił w pracy [84] z 1937r., a więc znacznie wcześniej od Blandera [37]. Do interpretacji wyników rozpuszczalności gazów w solach stopionych model Uhliga był, jak dotychczas, stosowany jedynie przez Bratlanda [85]. Podobnie jak model Blandera jest on oparty na założeniu, że cząsteczki rozpuszczonego gazu wytwarzają własne dziury w cieczy. Praca wytworzenia dziury została przyrównana do pracy wykonanej przeciwko siłom napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika.

Dodatkowo Uhlig uwzględnił zmianę energii układu w procesie rozpuszczania gazu związaną z pojawieniem się oddziaływań przyciągających i odpychających pomiędzy cząsteczkami rozpuszczonego gazu a cząsteczkami rozpuszczalnika. Uzyskane przez autora równanie ma postać podobną do wzoru Blandera, a mianowicie

$$\log K_c = \frac{-4\pi r^2 \delta + E}{kT}, \quad /12/$$

gdzie  $E$  - energia oddziaływań pomiędzy cząsteczką rozpuszczonego gazu a cząsteczkami rozpuszczalnika,

$k$  - stała Boltzmana,

$r$  - promień cząsteczki gazu.

Pozostałe symbole mają takie same znaczenie jak poprzednio. Autor wykazał, że w przypadku rozpuszczania tego samego gazu w różnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak ben-

zen, chlorobenzen, aceton, czterochlorek węgla i inne, uzyskuje się dla szeregu gazów /He, Ne, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/ liniowe zależności logarytmu stałej Ostwalda od napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika. Na podstawie powyższej prawidłowości oraz wyprowadzonego wzoru autor wywnioskował, że energia oddziaływań  $E$  jest jednakowa w przypadku rozpuszczania tego samego gazu w różnych rozpuszczalnikach.

Jak widać, wzór Uhliga jest identyczny ze wzorem Blandera przy założeniu, że  $E=0$ .

### 3.3.3. Inne modele rozpuszczalności gazów w solach stopionych

Model Blandera opiera się na założeniu, że cząsteczki rozpuszczonego gazu wytwarzają własne dziury w cieczy. Kilku autorów [40, 42, 52, 86] dopuszcza również możliwość wchodzenia cząsteczek gazu w istniejące przestrzenie strukturalne w solach stopionych.

Nie jest jednak jednako definiowany rodzaj tych wolnych przestrzeni w które wnika gaz. Rozpatruje się tutaj zarówno "wolne" objętości /free volume/ przewidziane modelem dziurowym soli stopionych [86], jak i "wolne" objętości określone metodą pomiaru szybkości przenikania ultradźwięków [40, 42]. Jak dotychczas w literaturze dotyczącej rozpuszczalności gazów w solach stopionych brak jest prób obliczania rozpuszczalności gazów w oparciu o znane wolne objętości. Istnieją tylko dwie przesłanki eksperymentalne

potwierdzające mechanizm rozpuszczania gazu w solach stopionych, który polega na wnikaniu cząsteczek gazu do strukturalnych przestrzeni w cieczy. Woelk [40] uzyskał liniowe korelacje pomiędzy stałymi Ostwalda rozpuszczalności gazów szlachetnych w stopionych chlorkach metali alkalicznych, a "wolnymi" objętościami tych soli, określonymi metodą pomiaru szybkości przenikania ultradźwięków.

Frame i współpr. [42] przypisują wzrost rozpuszczalności pary wodnej w stopionych azotanach:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ , w kierunku od  $\text{KNO}_3$  do  $\text{LiNO}_3$  wzrostowi "wolnej" objętości tych cieczy, określonej metodą pomiaru szybkości przenikania ultradźwięków. Autorzy pomijają jednak inną możliwość interpretacji tego faktu. Mianowicie powyższy wzrost rozpuszczalności można również wyjaśnić wzrostem oddziaływań pomiędzy cząsteczką wody i jonem metalu alkalicznego w kolejności  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ . Na istnienie takich oddziaływań wskazuje praca Duke'a i Doana [35], dotycząca rozpuszczalności pary wodnej w ciekłych stopach azotanów metali alkalicznych. Dodatkową przesłanką przemawiającą przeciw modelowi rozpuszczalności pary wodnej w "wolnej" objętości stopionych azotanów są wyniki Trippa i Braunsteina [79] oraz Bertozziego [62]. Z prac tych wynika, że prawo Henry'ego jest spełnione w bardzo szerokim zakresie stężeń rozpuszczonej wody /do 50% molowych/. Według Braunsteina jest nieprawdopodobne, aby sole stopione posiadały "wolną" objętość, zdolną do pomieszczenia cząsteczek wody w ilości odpowiadającej tak wysokim jej stężeniom.

W odróżnieniu od rozpuszczalności gazów w solach sto-



pionych, w przypadku rozpuszczalności gazów w stopionych szklach istnieje ilościowa interpretacja rozpuszczalności gazów w przestrzeniach strukturalnych cieczy. Studt[37] zastosował tutaj z powodzeniem model rozpuszczalności gazów w ciałach stałych, w którym przyjmuje się, że cząsteczki gazu wnikają w pozycje międzywęzłowe sieci strukturalnej stopionych szkieł.

Podsumowując, można stwierdzić, że modele rozpuszczalności gazów w solach stopionych, przyjmujące wnikanie gazów w przestrzenie strukturalne tych soli, znajdują się jeszcze w sferze hipotez.

#### 3.3.4. Porównanie modelu Blandera z wynikami doświadczalnymi

Dotychczas w literaturze dotyczącej rozpuszczalności gazów w solach stopionych przyjmuje się, jako kryterium poprawności modelu Blandera, odchylenie od jedności stosunku stałych Henry'ego wyznaczonych doświadczalnie do odpowiednich stałych, obliczonych ze wzoru Blandera.

W tabelach 3 i 4 zestawiono w oparciu o dane literaturowe wartości tych stosunków dla wielu badanych układów gaz - sól stopiona. Rozmiary cząsteczek gazów oraz powierzchnie dziur przyjmowane w obliczeniach stałych Henry'ego zestawiono w tabeli 5. Celem ilustracji wpływu promienia atomowego gazu na obliczone stałe Henry'ego, podano w tabelach 3 i 4 kilka przykładów obliczeń opartych na wartościach promieni atomowych różniących się od promieni podanych w tabeli 5. Wartości tych promieni podane są w tych przypad-

kach w ostatniej kolumnie tabeli 4, zatytułowanej "Uwagi". W tabeli 5 podano krystaliczne promienie atomowe gazów szlachetnych. Są to, zdaniem Blandera, minimalne promienie /z możliwych do przyjęcia/. W przypadku cząsteczek kulistych jako minimalną powierzchnię dziury przyjmowano powierzchnię kuli o promieniu równym promieniowi atomowemu gazu podanemu w tabeli 5.

W przypadku cząsteczek niekulistych /azot i dwutlenek węgla/ powierzchnię dziury obliczano dwojako:

- a/ dla powierzchni dziury równej powierzchni kuli opisanej na cząsteczce gazu /przyjmując swobodną rotację cząsteczki gazu wewnątrz dziury/;
- b/ dla minimalnej powierzchni opisanej na cząsteczce, odpowiadającej zupełnemu ograniczeniu rotacji cząsteczki rozpuszczonego gazu. Przyjęto w tym przypadku, że powierzchnia dziury jest równa powierzchni cylindra zakończonego dwiema półkulami, opisanego na cząsteczce gazu /rys. 4/. Dziura o tym kształcie będzie w dalszej części pracy nazywana w skrócie cylindrem. Promień półkuli  $r_1$  przyrównano do promienia Van der Walsa atomów azotu lub tlenu. Długość cylindra przyjęto za równą sumie długości wiązania N-N w cząsteczce azotu /1,10 Å/ lub odpowiednio odległości atomów tlenu w cząsteczce dwutlenku węgla. Rzeczywiste powierzchnie dziur mogą być większe w przypadku, gdy cząsteczka gazu wykonuje ruchy translacyjne lub oscylacyjne wewnątrz dziury.

Z tabel 3 i 4 wynika, że rozpuszczalności obliczone

Tabela 3

Porównanie stałych Ostwalda obliczonych ze wzoru Blandera z wyznaczonymi doświadczalnie

Źródło danych	Sól	Gaz	T [°K]	$10^3 K_o$ /dośw./	$10^3 K_o$ /obl./		$K_o$ /dośw./ / $K_o$ /obl./		
					kula	cylinder	kula	cylinder	
Blander i współpr. [37] Watson i współpr. [48] oraz LiF - HF <sub>2</sub> 64% - 36% /mol/	NaF - ZrF <sub>4</sub> 53% - 47% /mol/	He	873	15,5	137		0,11		
			973	23,3	188		0,12		
			1073	37,0	243		0,15		
		Ne	873	8,09	45,9		0,18		
			973	14,7	74,9		0,20		
			1073	21,7	112		0,19		
		Ar	873	3,62	7,33		0,49		
			973	6,44	16,0		0,40		
			1073	10,6	30,2		0,35		
		Xe	873	1,39	1,77		0,79		
			973	2,84	74,84		0,59		
			1073	5,56	10,7		0,52		
	NaF - KF - LiF 11,5%-42%-46,5% /mol/	He	873	8,09	52,3		0,15		
			973	14,0	74,1		0,18		
			1073	20,3	111,0		0,18		
		Ne	873	3,12	10,4		0,30		
			973	6,00	19,7		0,30		
			1073	9,84	33,1		0,30		
		Ar	873	0,45	0,67		0,96		
			973	1,43	1,88		0,76		
			1073	2,99	4,32		0,69		
		LiF - HF <sub>2</sub> 64% - 36% /mol/	He	773	4,75	35,0		0,14	
				873	8,27	59,2		0,14	
				973	11,92	89,7		0,13	
1073	17,15			125,8		0,14			
Ne	773		1,96	5,54		0,35			
	873		3,32	12,5		0,27			
	973		5,43	22,8		0,23			
	1073		7,93	40,2		0,20			
Ar	773		0,342	0,249		1,40			
	873		0,702	0,910		0,77			
	973		1,35	2,57		0,53			
	1073		2,34	5,88		0,40			
Xe	773	0,058	0,023		2,50				
	873	0,165	0,122		1,40				
	973	0,407	0,462		0,88				
	1073	0,758	1,35		0,56				
Field i Green [74] Cleaver i Mather [71]	NaNO <sub>3</sub>	He	637	5,54 <sup>a</sup>	88,5 <sup>a</sup>		0,06 <sup>a</sup>		
					5,43 <sup>a</sup>		1,02 <sup>a</sup>		
		Ar	637	3,72	2,46		1,51		
			637	11,72	1,20	6,68	9,87	1,76	
		CO <sub>2</sub>	637	5,50	0,02	2,91	240,00	1,89	
			637	11,3	88,5		0,13		
		He	637	3,86	2,46		1,57		
			637	3,04	1,20	6,68 <sup>b</sup>	2,53		
Bratland i współpr. [28]	KBr	CO <sub>2</sub>	1200	105,6 <sup>xx</sup>	26,7 <sup>xx</sup>	129,0 <sup>xx</sup>	3,94 <sup>xx</sup>	0,82 <sup>xx</sup>	
			1400	155,5 <sup>x</sup>	74,5 <sup>xx</sup>	242,0 <sup>xx</sup>	2,09 <sup>xx</sup>	0,64 <sup>xx</sup>	
	KCl	CO <sub>2</sub>	1200	77,7 <sup>x</sup>	12,1 <sup>xx</sup>	89,5 <sup>xx</sup>	6,42 <sup>xx</sup>	0,87 <sup>xx</sup>	
			1400	120,5 <sup>x</sup>	43,5 <sup>xx</sup>	432,0 <sup>xx</sup>	2,77 <sup>xx</sup>	0,28 <sup>xx</sup>	
	NaCl	CO <sub>2</sub>	1200	63,1 <sup>x</sup>	5,49 <sup>xx</sup>	58,0 <sup>xx</sup>	11,5 <sup>xx</sup>	1,08 <sup>xx</sup>	
			1400	107,0 <sup>x</sup>	22,4 <sup>xx</sup>	124,0 <sup>xx</sup>	5,0 <sup>xx</sup>	0,87 <sup>xx</sup>	

x - Stałe przeliczone na podstawie danych literaturowych z zależności  $K_o = K_p RT$   
xx - Obliczenia własne. Napięcia powierzchniowe soli przyjęto według tablic NBSRDS [28].  
a - Autorzy przyjmują promień atomowy helu  $r_{He} = 1,74 \text{ \AA}$   
b - Autorzy przyjmują promień atomowy azotu  $r_{N_2} = 2,05 \text{ \AA}$

Tabela 4

Porównanie stałych Henry'ego obliczonych ze wzoru Blandera z wyznaczonymi doświadczalnie wg Cleavera i Mathera [71]

Źródło danych	Sól	Gaz	T [°K]	$10^7 K_p$ / dośw./ [mol ml <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ]	$10^7 K_p$ / obl./ [mol ml <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ]	$\frac{K_p}{dośw.}/$ $\frac{K_p}{obl.}/$	U w a g i	
							$\sigma$ [dyna/cm]	$r$ [Å°]
Cleaver i Mather [71]	NaNO <sub>3</sub>	He	605	1,86		0,12	115	2,00
			664	2,32		0,13	113	
			714	2,80		0,14	111	
		Ar	604	0,64		1,9	115	
			713	0,90		1,3	121	
			713	1,04		1,2	111	
		N <sub>2</sub>	604	0,50		2,6	115	
			663	0,64		1,7	113	
			722	0,84		1,3	111	
	LiNO <sub>3</sub>	He	543	1,51		0,11	114	
			546	0,91		4,5	114	
		Ar	580	1,09		3,5	113	
			550	0,73		6,3	114	
	RbNO <sub>3</sub>	Ar	604	1,30		2,6	107	
			713	2,40		1,5	100	
	AgNO <sub>3</sub>	Ar	507	0,19		12,9	147	
Paniccia i Zambonin [76]	NaNO <sub>3</sub> - KNO <sub>3</sub> /eutektyk/ 50% - 50% /mol/	He	508		0,219	1,33	2,00	
			508		9,29	0,030		
			533		0,320	1,09		
			573		0,551	0,82		
			603		0,789	0,68		
			603		0,789	0,68		
		Ar	508		0,0761	1,36		
			533		0,120	1,07		
			573		0,223	0,76		
			603		0,342	0,71		
			603		0,342	0,71		
			603		0,342	0,71		
		O <sub>2</sub>	508		0,115	0,73		
			533		0,176	0,58		
			573		0,319	0,42		
			603		0,475	0,35		
		N <sub>2</sub>	508		0,0384	1,89		
			533		0,0627	1,39		
			573		0,126	0,90		
			603		0,199	0,69		
		CH <sub>4</sub>	508		0,0188	4,30		
			533		0,0328	3,02		
			573		0,0685	1,89		
			603		0,113	1,33		

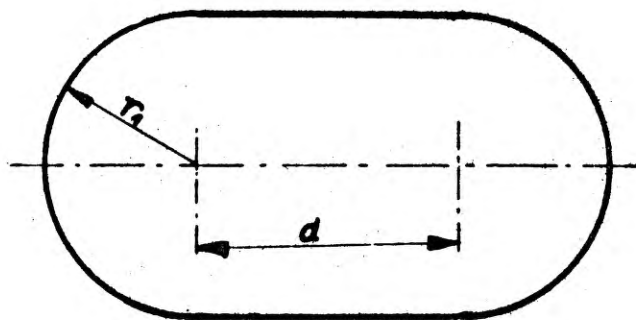
Tabela 5

Gaz	Kula		Cylinder		
	r [Å°]	A [Å°2]	r <sub>1</sub> [Å°]	d [Å°]	A [Å°2]
He a	1,22	18,7			
Ne a	1,52	28,9			
O <sub>2</sub> a	1,87	43,9			
Ar a	1,92	46,3			
N <sub>2</sub> b	2,05	51,8	1,50	1,10	38,6
CH <sub>4</sub> c	2,08	52,8			
Xe a	2,18	56,7			
CO <sub>2</sub> b	2,56	82,3	1,40	2×1,16	45,0

a - Blander i współpr. [37]

b - Field i Green [74]

c - Paniccia i Zambonin [76]



Rys. 4. Model cząsteczki CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> /cylinder/



ze wzoru Blandera są zgodne do do rzędu wielkości z wartościami doświadczalnymi, przy czym te ostatnie zmieniają się w zakresie pięciu rzędów wielkości. Cleaver i Mather [71] podkreślają, że kierunki zmian stałych Henry'ego wyznaczonych doświadczalnie / w zależności od temperatury, napięcia powierzchniowego i promienia cząsteczki gazu/ są zgodne z kierunkami zmian stałych Henry'ego, obliczonych ze wzoru Blandera. Z podanego zestawienia wiadać, że stosunki  $K_{\text{dośw.}} / K_{\text{obl.}}$  są najmniejsze dla helu /rzędu  $10^{-1}$ / niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika i rosną wraz ze wzrostem promienia cząsteczki rozpuszczonego gazu. Blander i współpr. [37] tłumaczą zaniżone wartości tego stosunku przyjmowaniem do obliczeń stałych Henry'ego za małych wartości powierzchni dziur. Rzeczywiste powierzchnie dziur mogą być większe ze względu na możliwość termicznych ruchów cząsteczek gazu w dziurze, jak również z powodu przyjęcia w obliczeniach minimalnych rozmiarów cząsteczek gazu. Wzrost stosunku  $K_{\text{dośw.}} / K_{\text{obl.}}$  w miarę wzrostu promienia gazu, autorzy przypisują wzrostowi pomijanych w modelu teoretycznym oddziaływań pomiędzy cząsteczkami rozpuszczonego gazu i cząsteczkami rozpuszczalnika. Wzrost tych oddziaływań jest według autorów związany ze wzrostem polaryzowalności cząsteczek o większych wymiarach.

Jak podaje Field i Green [74] oraz Paniccia i Zambonin [76], promień atomu helu  $r = 1,22 \text{ \AA}$  przyjmowany do obliczeń przez Blandera i współpr. [37], Watsona i współpr. [48] oraz przez Cleavera i Mathera [71] jest

za mały. W świetle nowych danych [88] promień ten wynosi  $r = 1,79 \text{ \AA}$ . Przyjęcie takiego promienia, jak widać z tabel 3 i 4 znacznie zbliża wartości obliczone do uzyskanych doświadczalnie. Jest to jednocześnie ilustracją znacznego wpływu błędu określenia promienia atomowego gazu na błąd obliczenia stałej Henry'ego. Duży wpływ na wartość obliczonej stałej ma również przyjęty arbitralnie kształt dziury w przypadku niekulistych cząstek gazu. Widać to na przykładzie azotu i dwutlenku węgla /tabele 3 i, 4/.

Cleaver i Mather [71] oraz Paniccia i Zambonin [76] porównali również wyznaczone doświadczalnie molowe entalpie rozpuszczania gazu z odpowiednimi entalpiami określonymi na podstawie zależności temperaturowej stałych Henry'ego obliczonych ze wzoru Blandera. Dla wszystkich badanych gazów, oprócz helu, stosunki  $\Delta H_{\text{dośw.}} / \Delta H_{\text{obl.}}$  mieszczą się w przedziale  $0,36 \div 0,62$ , niezależnie od założonego do obliczeń promienia atomu gazu. W przypadku helu stosunki te są nieco wyższe od jedności, przy założeniu że promień atomu tego gazu wynosi  $1,22 \text{ \AA}$ . Paniccia i Zambonin wykazali, że przyjęcie promienia atomowego helu  $r = 1,79 \text{ \AA}$ , obniża entalpię rozpuszczania helu w eutektyku  $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$  z wartości  $1,24$  na  $0,49$ , a więc do wartości zbliżonej do uzyskiwanych dla innych gazów.

Z przedstawionego powyżej porównania modelu Blandera z wynikami doświadczalnymi widać, że mimo uproszczonego charakteru modelu uzyskuje się prawidłowy rząd wielkości stałych Ostwalda obliczonych ze wzoru Blandera jak i

dość dobrą zgodność entalpii rozpuszczania gazu obliczonych na podstawie tego wzoru z entalpiami wyznaczonymi doświadczalnie.

### 3.3.5. Teoria roztworów regularnych

Do opisu rozpuszczalności gazów w cieczach teoria roztworów regularnych była najszerszej stosowana przez Hildebranda i współpracowników. Zagadnieniom tym został poświęcony rozdział książki wydanej ostatnio przez tych autorów [131].

Roztwory regularne charakteryzują się idealną entropią mieszania /jeśli  $\Delta V=0$  /, natomiast mogą mieć  $\Delta H \neq 0$ . Dla przypadków gdy również  $\Delta V \neq 0$  konieczne jest uwzględnienie entropii zmiany objętości.

Według autorów, regularnej entropii mieszania nie można oczekiwać w mieszaninach, w których swoboda termicznych ruchów jest ograniczona przez solwatację, nierówną asocjację lub przez oddziaływania cząsteczek polarnych. Hildebrand i współpr. badając rozpuszczalność gazów w cieczach, dla wielu układów zbudowanych z cząsteczek niepolarnych i słabo polarnych, wykazali istnienie kilku interesujących prawidłowości. Jedną z nich jest stwierdzony fakt, że  $\log x_2$  maleje liniowo wraz ze wzrostem  $\delta_1^2/x_2$  oznacza ułamek molowy rozpuszczonego gazu pod  $p=1\text{atm}$ ,  $\delta_1$  - parametr rozpuszczalności rozpuszczalnika/.

Battino i Clever [29] zwrócili uwagę, że omawiana powyżej zależność dość dobrze zgodna jest z omawianą w punkcie 3.3.1. liniową zależnością  $\log k_c = f(\delta)$ , ponieważ  $\delta_1^2$  jest w przybliżeniu proporcjonalne do  $\delta$ .

Zależności  $\log k_c = f(\delta)$  będą analizowane w dyskusji wyników.

#### 4. STRUKTURA CIEKŁEGO CHLORKU CYNKU

Ciekły chlorek cynku jest cieczą o osobliwej strukturze, opisywanej przez różnych autorów jako usieciowana [89], spolimeryzowana [90 + 93], silnie zasocjowana [94] czy warstwowa [95]. Własności, takie jak wysoka lepkość [94, 96], łatwość przechodzenia w stan szklisty, niskie wartości współczynników samodyfuzji [89] i przewodnictwa elektrycznego [94, 97, 98], odbiegają od własności typowych cieczy. Zapewne też z uwagi na swą osobliwość, ciekły chlorek cynku jest cieczą badaną przez wielu autorów [89 + 101].

##### 4.1. Powiązania strukturalne między stałym a ciekłym chlorkiem cynku

Poniżej temperatury topnienia chlorek cynku może, poza stanem szklistym, istnieć w trzech formach polimorficznych, oznaczonych jako formy  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\delta$ , czym wykazuje podobieństwo do dwutlenku krzemu. Poszczególne formy mogą być uzyskane następująco: forma  $\alpha$  powstaje przez krystalizację ze stanu szklistego, forma  $\beta$  może być uzyskana przez powolne studzenie ciekłego chlorku cynku, forma  $\delta$  /trwała termodynamicznie w niskich temperaturach/ powstaje w wyniku krystalizacji chlorku cynku ze stężonych roztworów. Jak zaznaczono powyżej z szybko zestudzonego ciekłego chlorku cynku, tj. ze stanu szklistego, powstaje wyłącznie forma  $\alpha$ .

Ponieważ zarodkowanie w ciekłym chlorku cynku jest zahamowane, można przypuszczać że spośród wszystkich trzech form krystalograficznych względem których stan szklisty jest stanem metastabilnym, w pierwszym rzędzie będą powstawać zarodki odpowiadające najmniejszemu przegrupowaniu struktury. Tego rodzaju zjawisko obserwuje się w przypadku ciekłej krzemionki. Z przechłodzonej cieczy dwutlenek krzemu krystalizuje nie jako trydymit, lecz mniej trwałą termodynamicznie krystobalit. Pewnym potwierdzeniem powyższego są dane gęstości  $ZnCl_2$ . W tabeli 6 zestawiono gęstości szkła i trzech form krystalicznych dla  $ZnCl_2$  i  $SiO_2$  w temperaturze pokojowej. Stosunki gęstości szkła do gęstości form krystalicznych w obu przypadkach są zbliżone. Formy polimorficzne najbliższe struktury w stanie szklistym podano na pierwszym miejscu, na ostatniej pozycji podano odmiany trwałe termodynamicznie w temperaturze pokojowej.

Ponieważ tak ciecz przechłodzona jak i stan szklisty są układami zamrożonymi nie będącymi w stanie równowagi, więc w dużym stopniu zachowują strukturę cieczy /przynajmniej w zakresie uporządkowania bliskiego zasięgu/.

Z powyższego wywodu wynika, że lokalna struktura w ciekłym chlorku cynku będzie zbliżona do struktury odmiany polimorficznej  $\alpha$ .



Tabela 6 <sup>a</sup>

Gęstości form polimorficznych  $ZnCl_2$  i  $SiO_2$

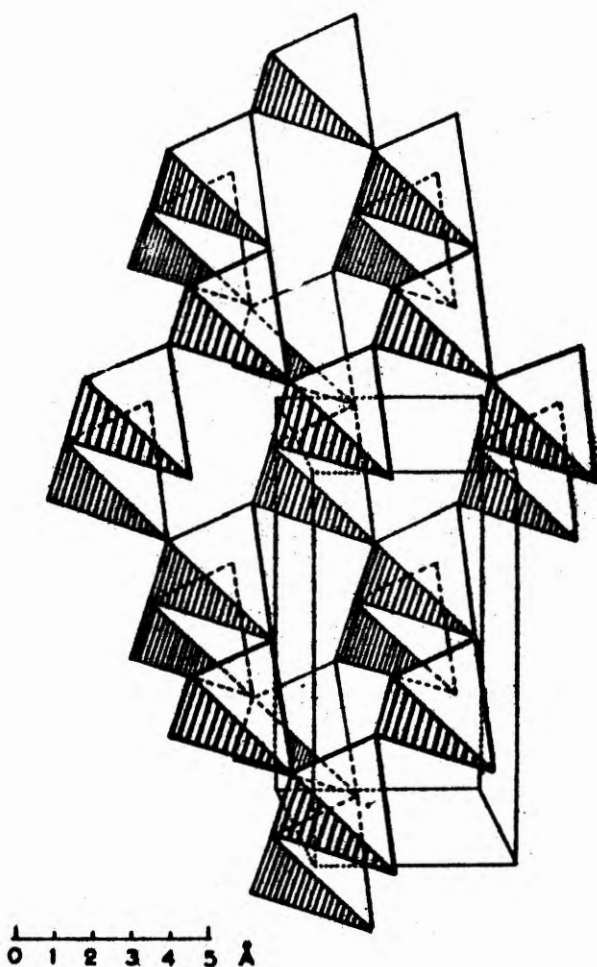
Odmiana polimorficzna	$SiO_2$		$ZnCl_2$	
	$\rho$ /temp.pok./	$\rho$ kryst./ $\rho$ szkła	$\rho$ /temp.pok./	$\rho$ kryst./ $\rho$ szkła
Szkło	2,19		2,71	
Odmiana 1	2,32 krystobalit	1,06	2,999 $\alpha$ /	1,11
Odmiana 2	2,26 trydymit	1,03	2,977 $\beta$ /	1,10
Odmiana 3	2,63 kwarc	1,20	3,098 $\delta$ /	1,15

a - C.A. Angell, J. Wong [106]

#### 4.2. Struktury stałego chlorku cynku

Na podstawie badań rentgenowskich została określona struktura krystalograficzna dla wszystkich trzech odmian polimorficznych /Brehler [102] oraz Oswald i Jaggi [103] /. Stwierdzono wyraźną różnicę między formą  $\delta$  i formami  $\alpha$  i  $\beta$  . W formie  $\delta$  jony cynku znajdują się w pozycjach tetraedralnych pomiędzy płaszczyznami jonów chloru. Te przemienne warstwy są utrzymywane razem siłami van der Waalsa oddziałującymi między płaszczyznami chlorów. Odmienne w formach  $\alpha$  i  $\beta$  ; tu jony cynku są ze wszystkich stron obudowane jonami chloru, dzięki czemu powstaje efekt usieciowania poprzecznego. Efekt usieciowania jest zaznaczony wyraźniej w formie  $\alpha$  . Formę  $\alpha$  chlorku cynku można

określić jako sieć przestrzenną złożoną z tetraedrów  $ZnCl_4$  połączonych ze sobą mostkami anionowymi. Na rysunku 5 przedstawiono fragment struktury  $ZnCl_2 \alpha$  z zaznaczoną komórką elementarną [103]. W świetle tych danych [102, 103] należy przyjąć, że cynk w chlorku cynku ma liczbę koordynacyjną 4, a nie 6, jak wynikało ze wcześniejszych prac [104, 105].



Rys. 5. Struktura  $ZnCl_2 - \alpha$  [103]

Należy zaznaczyć, że jony cynku i chloru, o których mowa powyżej, są pojęciem umownym ponieważ wiązania Zn-Cl

mają charakter wiązań kowalencyjnych.

#### 4.3. Dane widmowe na temat struktury chlorku cynku

Podobieństwo widma wibracyjnego dla ciekłego i krystalicznego chlorku cynku [90 ÷ 92, 100] oraz dla stanu szklanego [106] doprowadziło badaczy do zgodnego wniosku, że koordynacja tetraedralna, istniejąca w kryształach  $ZnCl_2$ , jest zachowana w stanie ciekłym. Między autorami istnieją rozbieżności co do interpretacji poszczególnych pasm, niemniej prawie wszyscy zgadzają się, że najbardziej intensywne pasmo  $/230 + 233 \text{ cm}^{-1}/$  oraz słabsze pasmo  $/250 + 266 \text{ cm}^{-1}/$  są związane z mostkowymi wiązaniami  $Zn - Cl - Zn$  pomiędzy tetraedrami  $ZnCl_4$ . Pasma w zakresie wyższych częstości  $\sim 305 \text{ cm}^{-1}$  i  $306 + 400 \text{ cm}^{-1}$  są przypisywane rozerwanym wiązaniom mostkowym chloru. Brak wyraźnego spadku intensywności pasma  $230 + 233 \text{ cm}^{-1}$  przy wzroście temperatury nawet do  $500^\circ C$  przemawia za utrzymaniem się struktury usieciowanej z przewagą mostkowych wiązań  $Zn - Cl - Zn$  mimo spadku stopnia usieciowania i wzrostu liczby zerwanych wiązań /wzrost intensywności pasm  $\sim 305 \text{ cm}^{-1}$  i  $360 + 400 \text{ cm}^{-1}$  ze wzrostem temperatury/.

Silnym argumentem przemawiającym za istnieniem w stanie ciekłym tetraedralnie skoordynowanej struktury  $ZnCl_2$  są wyniki badań Angella i Wonga [106] oraz Ingrama i Duffy'ego [107]. W obu pracach użyto jonu metalu przejściowego  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  jako tzw. sondy wykrywającej strukturę cieczy. Widma odpowiednich jonów doutowanych do ciekłego chlorku cynku wskazują na zajmowanie

przez nie pozycji tetraedralnych, przy jednoczesnym izomorficznym zastępowaniu jonu cynku odpowiednim jonem metalu przejściowego.

Angell i Wong [106], przyjmując wyraźną analogię struktury ciekłego i szklanego chlorku cynku ze strukturą krystaliczną formy  $\alpha$ , postanowili rozważyć zasadnicze różnice między tymi strukturami. Założyli oni, że analogicznie jak w przypadku dokładnie badanego dwutlenku krzemu najbardziej istotne będą dwie sprawy: 1/ rozkład wartości kątów wiązań Zn - Cl - Zn w przeciwieństwie do ściśle określonej wartości dla  $\text{ZnCl}_2 \alpha$ , 2/ fakt, że część mostkowych wiązań Zn - Cl - Zn musi być przerwana. Angell i Wong wychodząc z podobieństwa struktury krystalicznego  $\text{Zn/CN/}_2$

[108] do usieciowanej struktury szklanego  $\text{ZnCl}_2$ , wysunęli przypuszczenie, że jony  $\text{CN}^-$  wprowadzane do struktury  $\text{ZnCl}_2$  będą zastępować jony  $\text{Cl}^-$  w ich pozycjach strukturalnych. Zgodnie z powyższym autorzy wykonali pomiary widmowe szklanego  $\text{ZnCl}_2$  dotowanego cyjankiem cynku w ilości 0,024% mol. i 1,0% mol. Porównano tak uzyskane widma wibracyjne z częstościami charakterystycznymi dla jonów  $\text{CN}^-$  w następujących związkach:  $\text{Zn/CN/}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Zn/CN/}_4$ ,  $\text{NaCN}$ . Z porównania wynika wniosek, że w strukturze szklanego  $\text{ZnCl}_2$  aniony mogą istnieć nie tylko w postaci mostków cynk-ligand-cynk, ale i z pękniętym jednym wiązaniem ligand-cynk czy w postaci jonów niezwiązanych. Oczywiście, ponieważ jon cyjanowy jest znacznie silniejszym ligandem, nie można przypuszczać że udziały poszczególnych stanów jonów chlorkowych będą takie jak wynika z widm jonów  $\text{CN}^-$ .

/95% forma mostkowa, 2% forma jednozwiązana, 3% forma niezwiązana/. Wydaje się jednak niewątpliwe, że zastosowana technika jest dobrym narzędziem badania struktury i że wszystkie trzy stany związania  $\text{Cl}^-$  są obecne w ciekłym  $\text{ZnCl}_2$ .

Reasumując, na podstawie aktualnej literatury można podać następujący obraz struktury ciekłego chlorku cynku. Najsłuszniejsze wydaje się przyjęcie istnienia w ciekłym chlorku cynku osłabionej, ale ciągłej usieciowanej struktury, podobnej do struktury krystalicznego  $\text{ZnCl}_2 \alpha$ . Tetraedry  $\text{ZnCl}_4$  stanowiące element sieci przestrzennej, są połączone narożami za pomocą mostkowych wiązań  $\text{Zn} - \text{Cl} - \text{Zn}$ . Defekty struktury przestrzennej, pogłębiające się ze wzrostem temperatury, polegają na pękaniu wiązań mostkowych i pojawianiu się jonów chloru jednozwiązanych i niezwiązanych. Jednocześnie ma miejsce pewna deformacja kątów wiązań  $\text{Zn} - \text{Cl} - \text{Zn}$ .

#### 4.4. Własności fizykochemiczne przemawiające za specyficzną strukturą ciekłego chlorku cynku

Ponieważ promień jonowy  $\text{Zn}^{2+}$  jest zawarty pomiędzy promieniami jonów  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , to można by, nie znając specyficznej struktury ciekłego chlorku cynku krańcowo odbiegającej od jonowych modeli ciekłych soli, oczekiwać że własności ciekłego  $\text{ZnCl}_2$  będą przynajmniej tego samego rzędu, co dla ciekłego chlorku kadmu czy magnezu. W tabeli 7 zestawiono własności transportowe ciekłego  $\text{BeF}_2$ ,



ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> i MgCl<sub>2</sub> odpowiednio w ich temperaturze topnienia.

Tabela 7

Własności transportowe ciekłych soli BeF<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>

		BeF <sub>2</sub> <sup>a</sup>	ZnCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	CdCl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	MgCl <sub>2</sub> <sup>d</sup>
Promień kationu	$r$ [Å]	0,31	0,74	0,97	0,65
Temperatura topnienia	$t_t$ [°C]	540	318	564	712
Przewodnictwo właściwe	$\chi$ [ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-3</sup>	1,9	1,0
Przewodnictwo równoważnikowe	$\Lambda$ [ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> val <sup>-1</sup> ]	10 <sup>-6</sup>	0,04	51	29
Energia aktywacji przewodnictwa	$E_\chi$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	80	35	2,3	3,6
Lepkość	$\eta$ [puaz]	10 <sup>6</sup>	50	10 <sup>-2</sup>	0
Energia aktywacji lepkości	$E_\eta$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	100	40	4,0	

a - J.D.Mackenzie [116]

b - J.C.Mackenzie, W.K.Murphy [94]

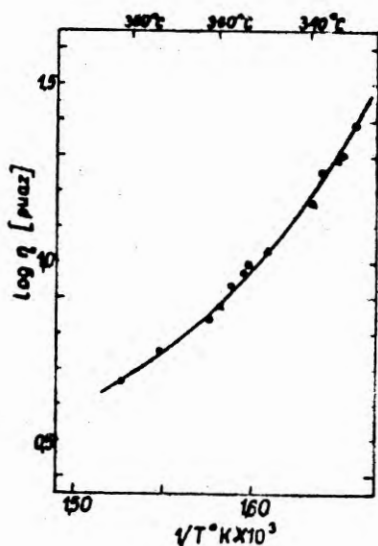
c - przewodnictwo elektryczne, W.Biltz, W.Klemm [110]

d - W.Biltz, W.Klemm [110]

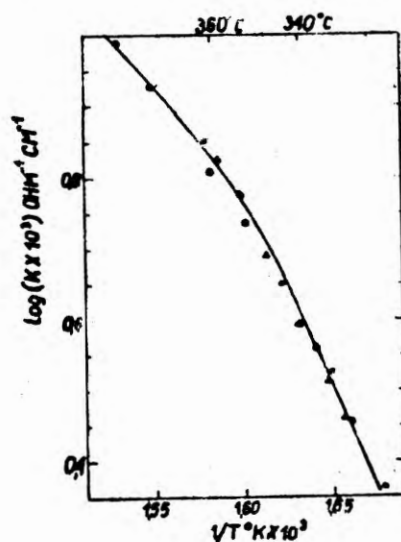
Jak widać, w przypadku ZnCl<sub>2</sub> zarówno  $\chi$ ,  $\eta$ , jak i energia aktywacji  $E_\chi$  i  $E_\eta$  mocno odbiegają od wartości dla CdCl<sub>2</sub> i MgCl<sub>2</sub> i w ogóle od wartości spotykanych w solach stopionych. Dla większości ciekłych halogenków metali  $\eta$  jest rzędu

$10^{-2}$  puaza [27] a  $E_\eta$  rzadko przekracza 10 kcal/mol [109]. Podobnie dla większości soli silnie zdysocjowanych  $\chi$  w pobliżu  $t_t$  jest około  $1 + 5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Lambda$   $30 + 150 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ wal}^{-1}$  oraz  $E_\chi$   $1 + 5 \text{ kcal/mol}$  [99, 110]. Nawet dla  $\text{HgBr}_2$ , soli o małym stopniu dysocjacji i prawdopodobnie większych jonach  $\text{HBr}^+$  i  $\text{HgBr}_3^-$   $E_\chi$  wciąż jest mniejsze od 7 kcal/mol [100]. Różnice te w żadnym wypadku nie są związane z niewłaściwym doбором temperatury odniesienia; przykładowo nawet w temperaturze  $564^\circ\text{C}$   $/t_t \text{ CdCl}_2/ \chi$  ciekłego  $\text{CdCl}_2$  jest jeszcze 10 razy większe niż dla  $\text{ZnCl}_2$  [110].

Wyjątkowo niskie wartości  $\chi$  i  $\Lambda$  oraz wysokie  $E_\chi, \eta$  i  $E_\eta$  są potwierdzeniem specyficznej struktury ciekłego chlorku cynku. Dodatkowych informacji dostarczają zależności  $\log \eta$  od  $1/T$  /rys. 6/ oraz  $\log \chi$  od  $1/T$  /rys. 7/.



Rys. 6. Zależności logarytmu lepkości ciekłego  $\text{ZnCl}_2$  od odwrotności temperatury [94]



Rys. 7. Zależność logarytmu przewodnictwa właściwego ciekłego  $\text{ZnCl}_2$  od odwrotności temperatury [94]

Nieliniowość powyższych zależności [94], dająca spadek wartości  $E_{\eta}$  i  $E_x$  odpowiednio z 38 kcal/mol w 320°C do 18 kcal/mol w 380°C oraz z  $\sim 32$  kcal/mol w 320°C do 12 kcal/mol w 380°C, świadczy o gwałtownym wzroście zdefektowania struktury chlorku cynku czy, jak podaje Mackenzie i Murphy [94], spadku stopnia zasocjowania chociaż, jak już było zaznaczone, struktura ta utrzymuje się do 500°C a nawet wyżej.

Odmienny charakter ciekłego  $ZnCl_2$  w porównaniu z innymi solami stopionymi jest dodatkowo ilustrowany:

- a/ stosunkiem  $\Delta E_{vap}/E_{\eta}$  [ $E_{vap}$  - energia wyparowywania];
- b/ entropią aktywacji lepkości i przewodnictwa.

Dla większości soli stopionych [109]  $\Delta E_{vap}/E_{\eta} = 4+5$ , dla ciekłych metali [112]  $8+25$ , dla cieczy cząsteczkowych [112]  $3+4$ . Dla pewnych cieczy z grupą hydroksylową, np. *iso*-butanol [113] w pobliżu  $t_t$ ,  $\Delta E_{vap}/E_{\eta}$  jest rzędu jedności, a dla cieczy usieciowanych  $BeF_2$  [117] i  $As_2O_5$  [114] wynosi odpowiednio 0,8 i 0,5. Ciepło parowania chlorku cynku jest 32 kcal/mol, przy czym w fazie gazowej znajdują się cząsteczki monomeru [115]. Tak więc  $\Delta E_{vap}/E_{\eta}$  jest 0,8 dla 320°C i 1,7 dla 380°C; wskazywałoby to, że przepływ lepki wiąże się z elementami większymi od wyparowujących cząsteczek.

W tabeli 8 zestawiono przybliżone entropie aktywacji lepkości i przewodnictwa elektrycznego pewnych związków. Obie wielkości są uzyskane z wzorów na lepkość i przewodnictwo równoważnikowe, wyprowadzonych z teorii kompleksu aktywnego [112].

$$\Lambda = 5,18 \cdot 10^{18} (D+2) z d^2 \exp(\Delta S_{\Lambda}^* / R) \exp(-\Delta H_{\Lambda}^* / RT) \quad /13/$$

gdzie: D - stała dielektryczna,  
 z - ładunek,  
 d - połówkowa droga migracji.

$$\eta = (Nh/V) \exp(-\Delta S_{\eta}^* / R) \exp(\Delta H_{\eta}^* / RT) \quad /14/$$

Do wartości podanych w tabeli 8 nie należy przywiązywać dużej wagi. Mają one jakościowo przedstawić różnice między dwoma typami struktur: typowej struktury soli stopionych i struktury silnie usieciowanej.

Tabela 8<sup>a</sup>

Przybliżone entropie aktywacji lepkości i przewodnictwa elektrycznego

	$\Delta S_{\Lambda}^* [\text{cal/mol } ^\circ\text{K}]$			$\Delta S_{\eta}^* [\text{cal/mol } ^\circ\text{K}]$		
Ciekłe krzemiany jonowe	-1	+	-10	-1	-	-8
Halogenki alkaliczne	-6	÷	-7			
CdCl <sub>2</sub> , CdBr <sub>2</sub>			-8			-7
PbCl <sub>2</sub>			-8			-5
MgCl <sub>2</sub>			-8			
GeO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>						+50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						+10
BeF <sub>2</sub>			+30			+30
ZnCl <sub>2</sub>			+30			+30

a - J.D.Mackenzie, W.K.Murphy [94]

W pewnym sensie ze strukturą wiąże się też entropia parowania. Jej wartość, określona przez Blooma i Bockrisa [116], jest tego samego rzędu jak dla innych soli, co skłania autorów do sugestii, że chlorek cynku powinien być cieczą niezasocjowaną, podobnie jak  $\text{CdCl}_2$  lub  $\text{NaCl}$ . Wydaje się, że nie jest konieczne dopatrywanie się tu sprzeczności z koncepcją usieciowanej struktury  $\text{ZnCl}_2$ . Można przypuścić, że podobne wartości entropii parowania są wynikiem pewnej kompensacji wpływu "asocjacji" związanej z usieciowaniem cieczy skutkiem przejścia od silnych oddziaływań jonowych do słabszych wiązań kowalentnych. Kowalentny charakter wiązań w ciekłym chlorku cynku tłumaczyłby również anormalnie niską temperaturę topnienia  $\text{ZnCl}_2$ /patrz tabela 7/.

Podane powyżej własności ciekłego chlorku cynku w pełni potwierdzają nietypowość tej cieczy jak również istnienie w niej struktury silnie usieciowanej.



## 5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 5.1. Stosowana metoda pomiaru rozpuszczalności gazów

#### 5.1.1. Wybór metody

Zgodnie z celem badań wybrana metoda powinna zapewniać możliwość pomiaru rozpuszczalności gazów szlachetnych, azotu i dwutlenku węgla, w stopionym chlorku cynku i jego stopach z chlorkami metali alkalicznych w różnych temperaturach i pod różnymi ciśnieniami.

Przy wyborze metody pomiaru przyjęto, że powinna ona spełniać następujące warunki.

1. Ze względu na brak informacji o badanych układach metoda pomiaru nie może opierać się na założeniach dotyczących specyficznych własności układu /takich jakie czyni się np. w metodach elektrochemicznych/ lub mechanizmu rozpuszczania czy też desorpcji gazu.
2. Ze względu na brak danych dotyczących rozpuszczalności gazów w powyższych solach stopionych zachodzi konieczność skonstruowania aparatury możliwie uniwersalnej, pozwalającej na pomiar w szerokim zakresie rozpuszczalności. Przewidziano możliwość pomiaru rozpuszczalności w zakresie stałych Henry`ego

$$10^{-8} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{atm} < K_p < 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{atm}$$

Jest to zakres wartości stałych Henry`ego, w jakim mieści się większość podawanych w literaturze wartości rozpuszczalności gazów w solach stopionych.

3. Ze względu na wysoką lepkość chlorku cynku i w konsekwencji słabą konwekcję, powinno być zapewniona miesza-

nie próbki soli w celu przyspieszenia osiągnięcia równowagi, jak również zlikwidowania pozornych stanów równowagi, np. roztworów przesyconych w stosunku do roztworów o stężeniach odpowiadających równowadze termodynamicznej.

4. W przypadku krótkich czasów rozpuszczania ustala się zwykle czas doświadczenia kilkakrotnie przekraczający rzeczywisty czas ustalania się równowagi. Daje to pewność uzyskania stanu równowagowego bez obserwacji kinetyki procesu. Dla układów o wysokiej lepkości, gdy czas ustalania się równowagi jest długi /w przypadku stosowania chlorku cynku mimo zastosowania mieszania czas ten był rzędu 100 godzin/, dla ustalenia końca eksperymentu pożądana jest obserwacja przebiegu kinetycznego rozpuszczania.
5. Metoda pomiaru powinna zapewniać osiągnięcie równowagi zarówno przez absorpcję gazu w roztworze nienasyconym, jak i przez desorpcję gazu z roztworu przesyconego. Zgodność wyników uzyskanych oboma sposobami potwierdza osiągnięcie rzeczywistej równowagi.

Wybrana metoda pomiaru rozpuszczalności gazów w solach stopionych powinna więc spełniać wysokie wymagania oczekiwana jest jednocześnie uniwersalność, wysoka dokładność pomiaru, możliwość mieszania i pomiaru kinetyki zarówno absorpcji jak i desorpcji gazu.

Jak wykazano w p. 3.2.3, większość metod nie spełnia warunku pierwszego, który uznano za podstawowy. Do wy-

boru pozostają więc tylko cztery metody: wagowa, transpiracyjna, manometryczna i wolumetryczna.

Metoda wagowa nie pozwala na mieszanie próbki soli. Metoda transpiracyjna nadaje się tylko do pomiaru rozpuszczalności gazów łatwo skraplających się. Nie nadaje się wobec tego do pomiaru rozpuszczalności gazów szlachetnych i dwutlenku węgla. Stosowane metody manometryczne<sup>x</sup> dają wyniki obarczone dużym błędem /według Copelanda i współpr.[57] dochodzącym do 20%, co uzasadniono w p. 3.2.1. Również zbyt mało dokładna jest stosowana jedynie przez Bratlanda i współpr. [28] metoda wolumetryczna.

Z powyższej dyskusji wynika, że żadna z istniejących metod pomiaru rozpuszczalności gazów w solach stopionych nie spełniała wszystkich wymaganych warunków jednocześnie.

Postanowiono wobec tego opracować własne rozwiązanie aparaturowe i metodykę pomiaru. Oceniono, że postawione wymagania powinna spełniać odpowiednio dostosowana metoda wolumetryczna, oparta na innej zasadzie pomiaru niż metoda Bratlanda i współpr. [28]. Zdecydowano zastosować bezpośredni pomiar zmiany objętości gazu związanej z jego rozpuszczaniem lub desorpcją pod stałym ciśnieniem.<sup>xx</sup>

-----  
x - W dyskusji istniejących metod pomiaru pominięto metodę manometryczną z zastosowaniem manometru różnicowego, gdyż praca ta ukazała się dopiero pod koniec 1972 roku. Metodę tę omówiono w p. 3.2.1. na str. 22.

xx - Tę samą zasadę pomiaru zastosowano w aparaturze skonstruowanej przez Kręglewskiego [118].

Ilość rozpuszczonego gazu nie jest więcokreślana jak w metodzie Bratlanda i współpr. z różnicy dwóch dużych wielkości, tzn. z ilości gazu wpuszczonego nad zakrzepniętą sól i ilości gazu znajdującego się nad próbką soli w stanie stopionym po osiągnięciu równowagi.

Wprawdzie zastosowanie bezpośredniego pomiaru zmiany objętości wprowadza dodatkowy błąd związany z rozpuszczaniem się gazu w cieczy w okresie ustalania żądanego ciśnienia gazu nad solą, z oszacowania jednak wynikało, że powyższy błąd jest niewielki. W sumie dokładność takiej bezpośredniej metody wolumetrycznej wydawała się być, i jak potwierdziły dalsze badania, jest większa niż dokładność którejkolwiek z metod stosowanych przez Bratlanda i współpr. [28].

Przy szczegółowym projektowaniu aparatury wykorzystano możliwości powiększenia dokładności pomiaru przez zminimalizowanie przestrzeni szkodliwej gazu, zwiększenie objętości badanej próbki soli oraz zastosowanie specjalnej biurety gazowej /z kroplą rtęci/ zamiast klasycznej biurety w kształcie U-rurki. To ostatnie całkowicie eliminuje błąd wynikający z niemożności idealnego wyrównywania poziomów rtęci w obu ramionach klasycznej biurety. Rozwiązania takiego nie spotkano w literaturze.

### 5.1.2. Aparatura

Szklana część aparatury jest wykonana ze szkła "Pyrex". Jej zasadnicze elementy to: ampułka z badaną solą o pojemności 50 ml; wykalibrowana kapilara pomiarowa  $\varnothing_w$  3mm

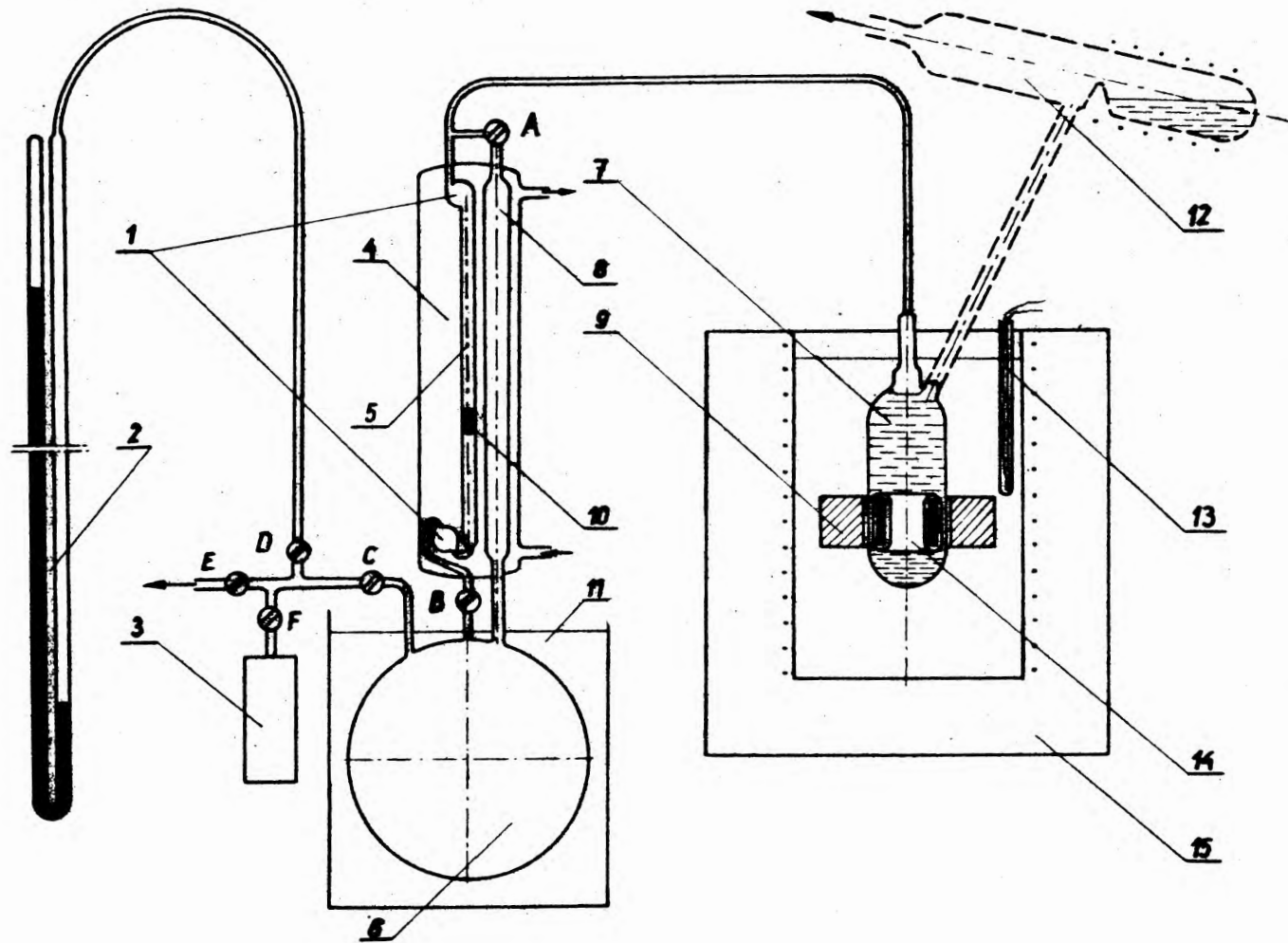
z kroplą rtęci, której przesunięcie jest miarą zmiany objętości badanego gazu, pozostającego w kontakcie z solą pod stałym ciśnieniem; zbiornik o pojemności 1000 ml z badanym gazem, pełniącym równocześnie rolę czynnika zadającego ciśnienie. Schemat aparatury przedstawiono na rys. 8.

Kapilara pomiarowa o długości 250 mm ma na końcach rozszerzenia dla ułatwienia manipulacji z kroplą rtęci. Do pomiaru położenia kropli rtęci w kapilarze pomiarowej używano katetometru typu KM-6, pozwalającego mierzyć położenie menisku z dokładnością  $\pm 0,01$  mm. Celem zmniejszenia błędu związanego z nieustawianiem się kropli rtęci w położeniu odpowiadającym równowadze ciśnień /przyczepność rtęci do szkła/ zastosowano stukanie mechaniczne z częstotliwością 50 uderzeń w biuretę na minutę.

Ampułki pomiarowe /rys. 9/ miały kształt specjalny, pozwalający na zmniejszenie do minimum przestrzeni pomiędzy powierzchnią soli a kroplą rtęci, przy równoczesnym usunięciu niebezpieczeństwa zatykania się kapilary łączącej / $\varnothing$  0,5 mm/ w wyniku rozpryskiwania lub parowania cieczy. W tym celu kapilara nie była przytapiana bezpośrednio do ampułki z cieczą, ale za pośrednictwem rurki  $\varnothing$  5 mm, pełniącej rolę swego rodzaju chłodnicy zwrotnej.

Wewnątrz ampułki umieszczono mieszadło magnetyczne. Jest to rurka żelazna o średnicy 23/21 mm i wysokości 35 mm, zatopiona w szkłe "Pyrex". Do poruszania mieszadła służył magnes ze stopu "Alnico" poruszany mechanicznie, ruchem posuwisto-zwrotnym, wzdłuż osi ampułki z szybkością 10 ÷ 100 cykli na minutę. Magnes miał kształt pierścienia



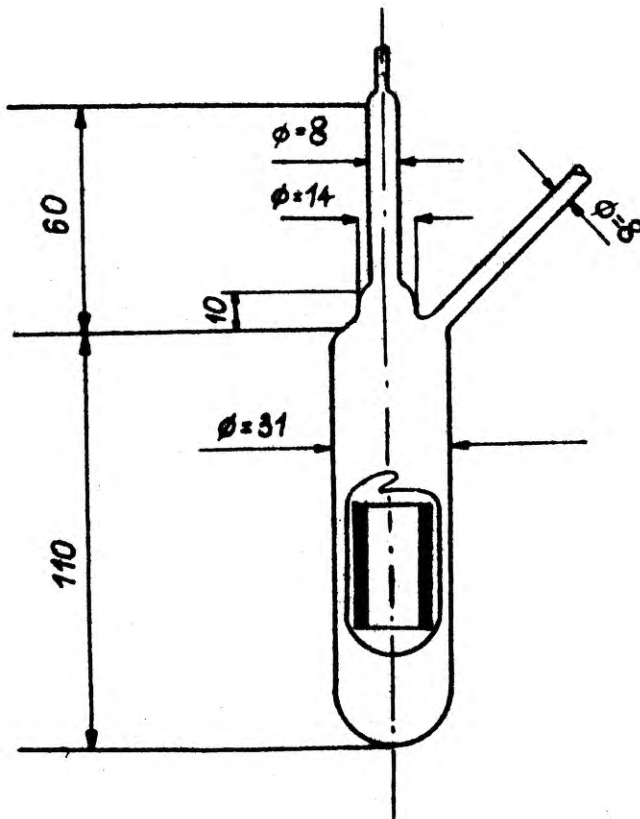


Rys. 8. Schemat stosowanej aparatury do pomiaru rozpuszczalności gazów w stopionym  $ZnCl_2$  i  $ZnCl_2-M_{alk}Cl$

1 - rozszerzenie kapilary, 2 - manometr rtęciowy, 3 - zbiornik z badanym gazem, 4 - płaszcz termostatujący kapilarę pomiarową, 5 - kapilara pomiarowa, 6 - termostatowany zbiornik;  $V = 1000 \text{ cm}^3$ , 7 - szpułka z badaną solą stopioną, 8 - rurka bocznikująca odcinana kranem A, 9 - magnes "Alnico", 10 - kropla rtęci; długość  $3,5 \div 5 \text{ mm}$ , 11 - ultratermostat, 12 - aparat destylacyjny, 13 - termopara pomiarowa Pt-RtPt lub Ni-NiCr, 14 - mieszadko, 15 - elektryczny piec oporowy z kapielą  $NaNO_3-KNO_3-KNO_2$

o średnicy 34/60 mm oraz wysokości 25 mm, namagnesowanego wzdłuż osi pionowej. Poziom cieczy w ampułce dobierny był tak, ażeby mieszadło w swym górnym położeniu wysuwało się nieco ponad powierzchnię cieczy. Dzięki temu poza intensywnym przetłaczaniem cieczy następuje ciągle odnawianie się jej powierzchni.

Temperatura zbiornika oraz kapilary pomiarowej i kapilary bocznikującej była utrzymywana na stałym poziomie  $30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  za pomocą ultratermostatu.



Rys. 9. Ampułka pomiarowa

Nietermostatowane rurki łączące o średnicy wewnętrznej  $\varnothing$  0,5 mm mają pomijalną objętość.

Właściwą temperaturę ampułki z badaną solą uzyskiwano przez umieszczenie jej w elektrycznym piecu oporowym wypełnionym kąpielą  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  o składzie eutektycznym. Stałą temperaturę kąpeli, którą mierzono termoparą Ni-NiCr z dokładnością  $\pm 1^\circ\text{C}$ , utrzymywano za pomocą układu regulującego. Raz dziennie wskazania termopary kontrolowano termoparą Pt-RhPt.

Zastosowanie kąpeli pozwoliło na wyeliminowanie gradientów temperatury w przestrzeni termostатовanej oraz umożliwiło wizualną obserwację ruchu mieszanina poprzez powierzchnię cieczy.

Celem zwiększenia niezawodności aparatury zastosowano dodatkowo awaryjny regulator temperatury sterowany własną termoparą i włączający się automatycznie.

### 5.1.3. Sposób prowadzenia pomiaru

Bezpośrednio przed doświadczeniem przylutowywano do ampułki pomiarowej aparat destylacyjny napełniony destylowanym jednokrotnie chlorkiem cynku. Na ampułkę nasuwano piec i ustalano temperaturę pomiaru. Przy zamkniętych kranach E i F do ampułki wdestylowywano żadaną ilość chlorku cynku pod próżnią rzędu  $10^{-3}$  Torr, zapewniającą pełne odgazowanie cieczy. Powyższy sposób postępowania pozwalał na uniknięcie kontaktu soli z atmosferą i wyeliminowanie możliwości zawilgocenia soli.

Przy pomiarach rozpuszczalności dwutlenku węgla w roztworach chlorku cynku z chlorkiem sodu lub potasu przygotowanie próbki było nieco zmodyfikowane. Jeszcze przed dolutowaniem aparatu destylacyjnego do ampułki wprowadzano odpowiednią naważkę wysuszonego uprzednio chlorku metalu alkalicznego. Po nasunięciu pieca i ustaleniu temperatury, naważkę soli odgazowywano przez około 4 godz. pod próżnią lepszą niż  $10^{-6}$  Tr. Dopiero po tym czasie podnoszono temperaturę destylatora i rozpoczynano destylację /p =  $10^{-3}$  Tr/.

Po wdestylowaniu do ampułki odpowiedniej ilości chlorku cynku, mając przygotowany do pomiaru ciekły roztwór soli, odlutowywano aparat destylacyjny.

W dalszej kolejności, po otwarciu wszystkich kranów /poza kranem F/, ze zbiornika /rys. 8/ wprowadzano gaz. W końcowej fazie wprowadzania gazu, nieco przed osiągnięciem żądanego ciśnienia, zamykano kran A, powodując wzrost ciśnienia pod kroplą rtęci, a tym samym jej przesunięcie z zagięcia w dolnej części kapilary pomiarowej tak, by znalazła się w jej dolnej części. W tym momencie za pomocą kranu E zamykano dopływ gazu i po zmierzeniu ciśnienia na manometrze zamykano również kran C.

Od tej chwili rozpoczynano pomiary kolejnych położeń kropli rtęci aż do ustalenia się jej położenia w stanie równowagi pod danym ciśnieniem. Mieszanie soli rozpoczynano dopiero po pewnym czasie, gdy z zaobserwowanej szybkości przesuwania się kropli można było na podstawie ekstrapolacji określić jej początkowe położenie w momencie wpuszczenia gazu.

Zmiana objętości gazu w przestrzeni ponad cieczą, mierzona jako przesunięcie kropli w kapilarze pomiarowej od jej położenia początkowego do położenia końcowego w stanie równowagi, jest wobec stałości temperatur /temperatura pieca, termostatowania gazu i temperatura kapilary/ i ciśnienia miarą ilości gazu rozpuszczonego w soli.

Kolejny pomiar rozpuszczalności wykonywano po wprowadzeniu lub wypompowaniu porcji gazu dla uzyskania nowego ciśnienia. W przypadku obniżania ciśnienia wypompowywano gaz przy otwartych wszystkich kranach /poza kranem E/, manipulując jednocześnie kranami A i B tak, by po osiągnięciu żadanego ciśnienia i zamknięciu kranu F kropla znalazła się w górnej części kapilary. Analogicznie jak w pozostałych pomiarach prowadzono ekstrapolację dla określenia początkowego położenia kropli, po czym uruchamiano mieszanie. W czasie desorpcji gazu, przy otwartym kranie B i zamkniętych kranach A i C, następowało przesuwanie się kropli w dół kapilary. Przesunięcie kropli rtęci do położenia odpowiadającego stanowi równowagi było miarą ilości gazu zdesorbowanego z próbki soli.

Pełna seria doświadczeń składała się z trzech wykonywanych pod coraz wyższymi ciśnieniami, tj. gdy przy ustalaniu się równowagi następowała absorpcja gazu i dalszych trzech doświadczeń pod coraz niższymi ciśnieniami, tj. gdy w czasie ustalania się równowagi miała miejsce desorpcja gazu. Po skończeniu serii doświadczeń określano masę próbki soli jako różnicę masy ampulki pomiarowej napełnionej solą i masy pustej ampulki po wymyciu soli. Skład próbki



soli w przypadku pomiarów rozpuszczalności w roztworach chlorku metalu alkalicznego i chlorku cynku określano na podstawie całkowitej masy próbki i masy odważki chlorku metalu alkalicznego.

Jako wynik serii doświadczeń wykonanych w stałej temperaturze i na jednej próbce soli uzyskiwano sześć krzywych kinetycznych rozpuszczania gazu i wartości rozpuszczalności dla sześciu różnych ciśnień w zakresie od 0,1 do 1 atm . Na tej podstawie sporządzano zależność rozpuszczalności gazu od ciśnienia w stałej temperaturze i dla danej próbki soli. Wysokie współczynniki korelacji dla zależności ciśnieniowych, obejmujących wartości uzyskane przy dochodzeniu do równowagi rozpuszczania z obu stron /od strony desorpcji i od strony absorpcji/, są dodatkowym potwierdzeniem osiągnięcia równowagi.

Należy jeszcze wspomnieć o myciu kapilary pomiarowej, które powtarzano co jakiś czas. Zmniejszenie przyczepności rtęci do szkła miało decydujący wpływ na prawidłowość ustalania się położenia kropli, a zatem na dokładność pomiarów. Najpierw dla usunięcia śladów smarów czy tłuszczu przepuszczano przez kapilarę benzen. Benzen wymywano acetonem a później wodą bieżącą. Następnie kapilarę przemywano gorącym stężonym kwasem azotowym dla usunięcia resztek utlenionej rtęci. Celem dokładnego usunięcia kwasu w ciągu kilku godzin przepuszczano strumień wody bieżącej. Później kapilarę myto wodą redestylowaną i po przepłukaniu około 300 ml rektyfikatu cz.d.a. pozostawiano do wyschnięcia. Każdorazowo po wymyciu kapilary wprowadzano nową kroplę

świeżo przedestylowanej rtęci.

#### 5.1.4. Dyskusja błędów

Ilość rozpuszczonego gazu w jednym molu rozpuszczalnika w pojedynczym doświadczeniu jest wyrażona następującym wzorem

$$\Delta x = \frac{\Delta h \cdot \pi \cdot d^2 \cdot p \cdot 273 \cdot M_B}{4 V_0 \cdot T_t \cdot m_B} . \quad /15/$$

Zgodnie z prawem dodawania niezależnych błędów losowych błęd określenia zmiany ułamka molowego w pojedynczym doświadczeniu można na podstawie powyższego równania przedstawić następująco

$$\left[ \frac{\Delta/\Delta x/}{\Delta x} \right]^2 = \left[ \frac{\Delta/\Delta h/}{\Delta h} \right]^2 + \left[ \frac{2\Delta d}{d} \right]^2 + \left[ \frac{\Delta p}{p} \right]^2 + \left[ \frac{\Delta T}{T} \right]^2 + \left[ \frac{\Delta m_B}{m_B} \right]^2, \quad /16/$$

gdzie  $\Delta/\Delta x/$ ,  $\Delta/\Delta h/$ ,  $\Delta d$ ,  $\Delta p$ ,  $\Delta T$  i  $\Delta m$  oznaczają oszacowane błędy maksymalne określania odpowiednich parametrów.

Na błąd określenia przesunięcia kropli składa się kilka błędów. Zasadniczym jest błąd związany z nieustawianiem się kropli rtęci w położeniu odpowiadającym równowadze ciśnień nad i pod kroplą. Związane z tym odchylenia położenia kropli w przypadku ciśnienia bliskiego atmosferycznemu nie przekraczają  $\pm 3$  mm. Błąd ten rośnie wraz z obniżeniem ciśnienia pomiarowego.

Znacznie mniejsze błędy określenia przesunięcia kropli związane są z oscylacjami temperatury kolby stabilizującej ciśnienie/ $\pm 0,1^\circ\text{C}$ / oraz temperatury gazu w przestrze-

ni szkodliwej nad solą w ampułce pomiarowej  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ /. Oscylacje te wywołują przesunięcie kropli odpowiednio o  $\pm 2$  mm i  $\pm 0,4$  mm.

Wszystkie wymienione powyżej błędy rosną niemal proporcjonalnie do objętości "przestrzeni szkodliwej". Dlatego przestrzeń ta powinna być możliwie mała.

Kolejny błąd określania przesunięcia kropli jest związany z rozpuszczaniem się gazu /lub desorpcją/ w okresie ustalania nowego ciśnienia pomiarowego. Okazuje się, że w przeprowadzonych pomiarach rozpuszczalności dwutlenku węgla i azotu w stopionym  $\text{ZnCl}_2$  oraz mieszaninie  $\text{ZnCl}_2$  z  $\text{NaCl}$  lub z  $\text{KCl}$  całkowite wartości poprawek uwzględniających ilość rozpuszczonego w okresie początkowym gazu nie przekraczają 0,5 % w stosunku do całkowitej ilości rozpuszczonego gazu. Błąd tej ekstrapolacji jest więc do pominięcia.

Maksymalne błędy pomiaru ciśnienia i temperatury kapilary pomiarowej wynoszą odpowiednio  $\Delta p = \pm 1$  mmHg i  $\Delta T_t = \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Średnicę kapilary pomiarowej cechowano za pomocą  $\mu$ rtęci z błędem maksymalnym  $\Delta d_k = \pm 0,02$  mm. W granicach tego błędu można przyjąć jednakową średnicę kapilary na całej długości. Maksymalny błąd określenia masy próbki nie przekraczał  $\Delta m = \pm 0,05$  g.

Poniżej przytoczono przykładowo obliczenie udziału poszczególnych błędów dla doświadczenia 5.3 /p.6.2./. Wartości parametrów i ich błędy maksymalne w tym doświadczeniu zestawiono w tabeli 9.

Błąd  $\Delta/\Delta h/$  podany w tabeli 9 obliczono jako sumę wymienionych błędów pomiaru przesunięcia kropli. Błąd zwią-

Tabela 9

Parametr	Wartość parametru	Oszacowany błąd maksymalny
$\Delta h$	140,5 mm	$\Delta/\Delta h/ = \pm 6,0$ mm
p	715,7 tora	$\Delta p = \pm 1,0$ mm
$T_k$	292,9°K	$\Delta T_k = \pm 0,1^\circ K$
$d_k$	3,02 mm	$\Delta d_k = \pm 0,02$ mm
m	168,6 g	$\Delta m = \pm 0,05$ g

zany z nieustawianiem się kropli w położeniu równowagowym powiększono dwukrotnie, gdyż występuje on zarówno przy określaniu położenia początkowego jak i końcowego kropli.

Zgodnie z powyższym

$$\Delta/\Delta h/ = 2 \cdot 3 + 0,4 + 0,2 + 0,005 \cdot 140 = 7,3.$$

W tabeli 10 zestawiono obliczone dla tego doświadczenia kwadraty błędów względnych poszczególnych parametrów.

Tabela 10

$\left[\frac{\Delta/\Delta x/}{\Delta x}\right]^2$	$\left[\frac{\Delta/\Delta h/}{\Delta h}\right]^2$	$\left[\frac{2\Delta d_k}{d_k}\right]^2$	$\left[\frac{\Delta p}{p}\right]^2$	$\left[\frac{\Delta T_k}{T_k}\right]^2$	$\left[\frac{\Delta m_g}{m_g}\right]^2$
$\cdot 10^4$	$\cdot 10^4$	$\cdot 10^4$	$\cdot 10^4$	$\cdot 10^4$	$\cdot 10^4$
28,76	27,0	1,74	0,02	0,0012	0,0009

Z powyższej tabeli widać, że decydujące znaczenie ma błąd pomiaru przesunięcia kropli. Ponieważ błąd  $\Delta/\Delta h/$  jest

w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalny do ciśnienia, pod którym wykonano pomiar, a stała Henry'ego w serii doświadczeń 5 ma najwyższą wartość spośród wszystkich serii, więc z analizy równania /16/ wynika, że we wszystkich pozostałych doświadczeniach udział błędu  $\frac{\Delta/\Delta h/}{\Delta h}$  powinny być jeszcze wyższe. Błąd ten decyduje więc o dokładności pomiarów we wszystkich wykonanych doświadczeniach. Nie było więc celowe dalsze poprawianie dokładności pozostałych parametrów równania /15/.

Aby oszacować dokładność aparatury, obliczono maksymalny błąd względny pomiaru ilości rozpuszczonego gazu w pojedynczym doświadczeniu. Jeśli spełnione jest prawo Henry'ego, to wartość  $\Delta h$  w pojedynczym doświadczeniu, w którym gaz jest rozpuszczany pod ciśnieniem  $p$  w uprzednio odgazowanym rozpuszczalniku, nie zależy od wartości tego ciśnienia. Wobec tego doświadczenie takie należy prowadzić pod maksymalnym ciśnieniem  $/p \approx 1 \text{ atm}/$ , gdyż wraz ze wzrostem ciśnienia maleje błąd bezwzględny  $\Delta/\Delta h/$ , a więc również maleje błąd względny  $\frac{\Delta/\Delta h/}{\Delta h}$ . Oszacowany błąd maksymalny określania ilości rozpuszczanego gazu zależy również od przyjętej wartości rozpuszczalności gazu. W tabeli 11 zestawiono wartości poszczególnych parametrów równania /16/ dla dwóch pojedynczych doświadczeń. Przyjęto przy tym minimalną oraz maksymalną wartość stałych Henry'ego w zakresie wartości stałych badanych w tej pracy oraz założono, że doświadczenia te są wykonane pod ciśnieniem  $p = 730 \text{ mmHg}$ .

W tabeli 12 zestawiono obliczone dla doświadczeń



Tabela 11

Stała Henry'ego $K \cdot 10^{10}$ $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{mol N/m}^2} \right]$	Parametr	Wartość parametru	Oszacowany błąd maksymalny
6,76	$\Delta h^a$	240 mm	$\pm 8$ mm
	p	730 mmHg	$\pm 1$ mmHg
	$T_k$	300 °K	$\pm 0,1$ °K
	$d_k$	3,02 mm	$\pm 0,02$ mm
	$m_s$	140,0 g	$\pm 0,05$ g
2,92	$h^a$	105,6 mm	$\pm 8$ mm
	p	730 mmHg	$\pm 1$ mmHg
	$T_k$	300 °K	$\pm 0,1$ °K
	$d_k$	3,02 mm	$\pm 0,02$ mm
	$m_s$	140,0 g	$\pm 0,05$ g

a - Wartość  $\Delta h$  obliczono ze wzoru /15/ przy założonych wartościach pozostałych parametrów  $m_s=140\text{g}$ ,  $p=730\text{mmHg}$ ,  $T_k=300^\circ\text{K}$ .

Tabela 12

$K \cdot 10^{10}$ $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{mol N/m}^2} \right]$	$\left[ \frac{\Delta/\Delta h}{\Delta h} \right]^2$ ·10 <sup>4</sup>	$\left[ \frac{2\Delta d_k}{d_k} \right]^2$ ·10 <sup>4</sup>	$\left[ \frac{\Delta p}{p} \right]^2$ ·10 <sup>4</sup>	$\left[ \frac{\Delta T_k}{T_k} \right]^2$ ·10 <sup>4</sup>	$\left[ \frac{\Delta m_s}{m_s} \right]^2$ ·10 <sup>4</sup>	$\left[ \frac{\Delta/\Delta x}{x} \right]^2$ ·10 <sup>4</sup>	$\frac{\Delta/\Delta x}{\Delta x}$ %
6,76	11,0	1,74	0,02	0,0011	0,0009	12,76	3,6
2,92	64,0	1,74	0,02	0,0011	0,0009	65,76	8,1

rozpatrywanych w tabeli 11 wartości błędów względnych podniesionych do kwadratu oraz błędy względne pomiaru ilości rozpuszczonego gazu.

Jak widać, w badanym zakresie wartości rozpuszczalności gazów /stałe Henry'ego w zakresie  $2,92 \div 6,76 \cdot 10^{-10}$  mol/mol N/m<sup>2</sup> / maksymalny błąd aparatury, w przypadku pojedynczego pomiaru pod ciśnieniem 730 mmHg, jest zawarty w granicach  $3,6 \div 8,1\%$ . Dokładność pomiaru jest w przybliżeniu proporcjonalna do masy próbki i odwrotnie proporcjonalna do przestrzeni szkodliwej.

Możliwe są jeszcze inne źródła błędów pomiaru nie będące błędami aparatury, jak np. zanieczyszczenia zawarte w soli, nieosiągnięcie pełnego nasycenia próbki soli gazem lub tworzenie się przesyconych roztworów gazu.

## 5.2. Odczynniki

### 5.2.1. Sole

We wszystkich pracach eksperymentalnych z solami stopionymi należy zwracać szczególną uwagę na właściwe przygotowanie soli. Dotyczy to zwłaszcza soli silnie higroskopijnych i łatwo hydrolizujących. Chlorki różnych metali są jednymi z najczęściej badanych soli, dlatego sprawa ich preparowania jest wielokrotnie rozważana w literaturze.

Uzyskanie soli o odpowiednio niskim poziomie zanieczyszczeń nie przedstawia zasadniczych trudności. Odpowiednią czystość uzyskuje się przez krystalizację soli. Suszenie próżniowe w podwyższonej temperaturze jest wystarczające jedynie w przypadku soli niehigroskopijnych. Zestawienie podstawowych sposobów preparowania bezwodnych chlorków można znaleźć w pracy Bockrisa i współpr. [119]. Są to: traktowanie soli soli chlorowodem, destylacja i filtracja próżniowa. Czasem stosuje się też połączone sposoby preparowania.

Traktowanie soli gazowym chlorowodem. W większości prac właśnie ten sposób postępowania wykorzystywano do przygotowania chlorków najróżniejszych metali. Osuszony chlorowódor jest przepuszczany nad próbką soli umieszczoną w piecu. Tem-

peratura podnoszona jest stopniowo aż do przekroczenia temperatury topnienia soli. Przez jakiś czas chlorowódór jest barbotowany przez ciekłą sól. Po przerwaniu przepływu resztki chlorowodoru są wypłukiwane gazem obojętnym. Przepuszczany przez sól osuszony gazowy chlorowódór ma, z jednej strony, spowodować usunięcie wilgoci, a z drugiej cofnąć hydrolizę.

Destylacja bywa stosowana do takich soli jak chlorki magnezu, cynku czy rtęci dwuwartościowej. Destylacja soli może być prowadzona jako destylacja próżniowa lub w atmosferze gazu obojętnego. Pewną modyfikacją metody jest sublimacja soli.

Filtracja próżniowa jest stosowana, gdy w czasie powolnego ogrzewania soli do temperatury powyżej temperatury topnienia powstają w wyniku hydrolizy trudno rozpuszczalne tlenochlorki, dające się łatwo usunąć w drodze filtracji. Należy liczyć się z możliwością pewnego zanieczyszczenia soli, o ile związki takie nie są całkowicie nierozpuszczalne.

Trzeba zwrócić uwagę na jeszcze jedno trudne do wyeliminowania źródło zanieczyszczeń. Bardzo agresywne właściwości soli stopionych mogą być przyczyną wyługowywania pewnych zanieczyszczeń ze ścian pojemnika.

#### 5.2.1.1. Przygotowanie soli

Chlorek cynku czyszczono już metodą destylacji próżniowej [119] wykorzystując jego znaczną lotność oraz fakt, że w parze ponad cieczą chlorek cynku występuje jedynie

jako cząsteczki  $ZnCl_2$  [120] .

Na metodę destylacyjną zdecydowano się z dwóch powodów:

1. destylacja próżniowa zapewnia dobre odgazowanie soli, konieczne przy pomiarach rozpuszczalności gazów,
2. destylacja prowadzi do dodatkowego oczyszczenia soli z zanieczyszczeń nielotnych.

Jako substratu wyjściowego używano "bezwodnego" chlorku cynku cz.d.a. Ponieważ taki "bezwodny"  $ZnCl_2$ , tzn. bez wody krystalizacyjnej, zawierał dużo wilgoci /5 ÷ 10%/, pierwszą operacją było suszenie wstępne pod próżnią. W czasie suszenia wstępnego, trwającego jedną dobę, podnoszono stopniowo temperaturę aż do stopienia soli i odgazowywaną ciekłą sól pod próżnią jeszcze przez 6 godzin. Odwodniony wstępnie chlorek cynku przechowywano po zestudzeniu w eksykatorze próżniowym nad  $P_2O_5$ . Tak przygotowany chlorek cynku wprowadzano do aparatu destylacyjnego i poddawano destylacji próżniowej pod próżnią rzędu  $10^{-3}$  Tr. Układ pompowy zabezpieczono przed wpływem wydzielających się gazów wymrażarkami z ciekłym azotem. W pierwszej fazie destylacji przez kilka godzin odpompowywano sól, następnie powoli podnoszono temperaturę aż do rozpoczęcia destylacji. Pierwsze porcje nadestylowanej soli odpędzano bez zbierania w odbieralniku. Właściwą frakcję oddestylowanego chlorku cynku zbierano w odbieralniku i po zakończeniu destylacji odbieralnik odtapiano pod próżnią. Aparatura destylacyjna i odbieralnik były wykonane z pyrexu. Przystępując do doświadczenia, rozbijano odbieralnik a potłuczony jednokrotnie destylowany



chlórek cynku wsypywano do aparatu destylacyjnego, przystapianego uprzednio do ampułki pomiarowej i prowadzono drugą destylację. Tak więc do pomiarów używano dwukrotnie destylowanego chlorku cynku wprowadzanego do ampułki pomiarowej bez kontaktu z atmosferą.

Dla sprawdzenia czystości używanego chlorku cynku po zakończeniu jednej z serii doświadczeń /seria nr 31 / <sup>x</sup> została wykonana analiza <sup>xx</sup>. Stwierdzono obecność następujących zanieczyszczeń: żelazo  $10^{-3}\%$ , bor  $10^{-3}\%$ , glin  $10^{-3}\%$ , kadm  $10^{-4}\%$ , magnez  $10^{-5}\%$ , magnez  $10^{-5}\%$ , ołów  $10^{-4}\%$ , miedź  $10^{-5}\%$ , wapń  $10^{-5}\%$ . W stosunku do składu wyjściowego chlorku cynku nastąpił spadek ilości zanieczyszczeń, zwłaszcza metalami ciężkimi. Pojawiły się natomiast wyraźne ilości krzemu, boru i glinu, które pochodzą zapewne ze szkła.

Wykonano też dodatkowo pomiar temperatury topnienia używanego do doświadczeń chlorku cynku. Uzyskano wartość  $318^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Niestety, duża lepkość chlorku cynku /brak konwekcji/ oraz skłonność do przechładzania się i tworzenia fazy szklistej prowadzą do dużych błędów pomiaru  $t_t$ . Można jednak przyjąć, że używana sól nie zawierała wilgoci, gdyż nawet niewielkie ilości wilgoci powodują bardzo silne obniżania  $t_t$  [121].

---

x - seria nr 31, rozpuszczalność azotu w ciekłym  $\text{ZnCl}_2$

xx - analizę wykonano w IChP w Warszawie

### 5.2.2. Gazy

Dwutlenek węgla używany do pomiarów rozpuszczalności otrzymywano z węglanu sodowego przez rozkład kwasem solnym /1:1/. Kwas solny rozcieńczano wodą świeżo destylowaną. Wydzielający się dwutlenek węgla przepuszczano przez płuczkę z nasyconym roztworem węglanu sodowego /pochłanianie par HCl/ i przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym /osuszanie gazu/.

Przed rozpoczęciem wkraplania kwasu solnego cały układ ewakuowano pompą próżniową dla usunięcia powietrza. Celem dobrego odpowietrzenia kilkakrotnie odpompowywano pierwsze porcje wydzielanego gazu. Wyprodukowany  $\text{CO}_2$  wymrażano w stalowym zbiorniku, z którego następnie pobierano gaz do pomiarów. Analiza wykonana w Zakładzie I IChF wskazuje na zawartość  $\text{CO}_2$  powyżej 99,9%.

Azot i argon używane do pomiarów rozpuszczalności pobierano z butli stalowych. Azot był dodatkowo odtleniany na rozżarzonych wiórkach miedzianych, a następnie suszony kwasem siarkowym. Używane gazy zawierały 99,99% odpowiednio  $\text{N}_2$  i Ar.

## 6. WYNIKI POMIARÓW ROZPUSZCZALNOŚCI CO<sub>2</sub>, Ar i N<sub>2</sub> w ZnCl<sub>2</sub>

### 6.1. Warunki pomiarów

Wykonano pomiary rozpuszczalności gazowego dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku w zakresie temperatur 709 ÷ 778°K i w zakresie ciśnień 0,1 ÷ 1 atmosfery oraz rozpuszczalności argonu i azotu w temperaturze 720°K w tym samym zakresie ciśnień.

Zakres temperatur w jakim badano rozpuszczalność dwutlenku węgla, był ograniczony możliwościami pomiarowymi. Poniżej temperatury 709°K następował gwałtowny spadek szybkości rozpuszczania gazu, co uniemożliwiało praktycznie prowadzenie pomiarów /np. w temperaturze 703°K w ciągu 82 godzin rozpuściło się zaledwie około 12% ilości gazu, która rozpuściłaby się po osiągnięciu równowagi; ilość tę oszacowano z ekstrapolacji zależności temperaturowej rozpuszczalności/. Natomiast maksymalna temperatura pomiarów /778°K/ była ograniczona temperaturą mięknięcia szkła Pyrex, z którego była wykonana aparatura.

W badanym zakresie temperatur czasy ustalania się równowagi były rzędu kilkudziesięciu godzin.

### 6.2. Wyniki

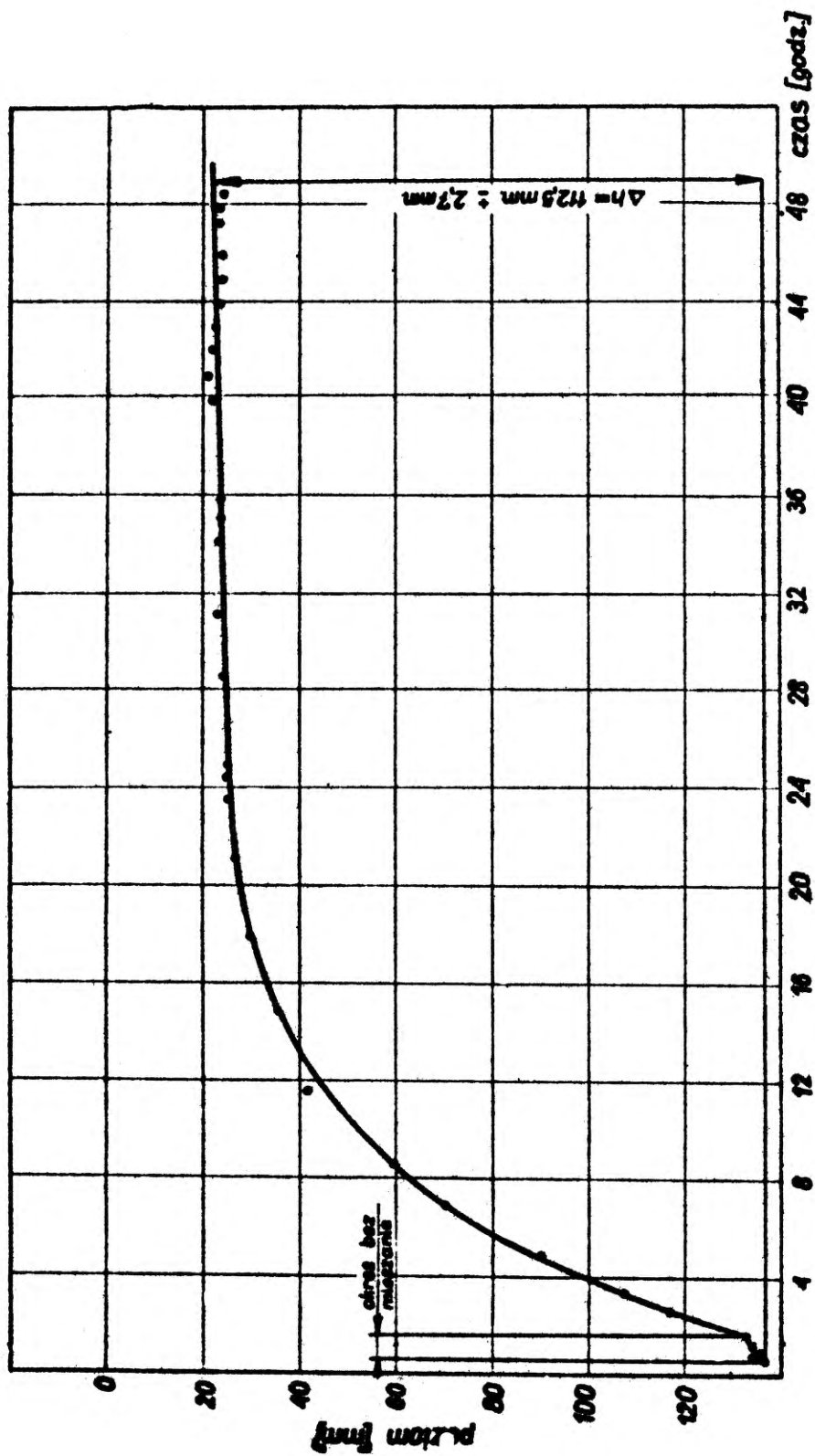
Badania rozpuszczalności gazów w stopionym chlorku cynku przeprowadzono w 13 seriach doświadczeń różniących się badanym gazem i temperaturą. Poszczególne serie składały się z kilku doświadczeń wykonanych na tej samej próbce soli i w stałej temperaturze pod różnymi ciśnieniami.

Szczegółowy opis sposobu prowadzenia takiej serii doświadczeń znajduje się w p. 5.1.3. W tabelach 13 ÷ 25 załączonych w aneksie zestawiono wartości całkowitych przesunięć kropli, ciśnienia, temperatury gazu w termostатовanej kapilarze pomiarowej i temperatury ampułki z badaną próbką soli w kolejnych doświadczeniach poszczególnych serii.

Całkowite przesunięcia kropli określano na podstawie wykresów zależności przesunięcia kropli od czasu pomiaru. Wykresy te miały charakter pomocniczy. Pozwalały one na przeprowadzanie ekstrapolacji w celu dokładnego określania początkowego położenia kropli oraz na ustalanie czasu wystarczającego do osiągnięcia równowagi rozpuszczania. Na rys. 10 przedstawiono przykładowo jeden z sześćdziesięciu siedmiu takich wykresów, sporządzony dla doświadczenia nr 4.3. W doświadczeniu tym prowadzono rozpuszczanie dwutlenku węgla w temperaturze  $719^{\circ}\text{K}$  pod ciśnieniem  $739,5\text{ mmHg}$ . Pierwszy zaznaczony na tym wykresie odcinek krzywej odpowiada rozpuszczaniu gazu bez mieszania stopionego chlorku cynku. Jak widać z ekstrapolacji tego odcinka, całkowity czas doświadczenia prowadzonego bez mieszania byłby zbyt długi. Widać więc, że słuszne było założenie projektowe przy konstrukcji aparatury, wprowadzające jako konieczny warunek mieszanie soli mimo tak trudnych technicznie warunków.

Wartości ciśnień zestawione w kolumnie 2 tabel 13-25 są podane po uwzględnieniu poprawek na ciśnienie hydrostatyczne kropli rtęci oraz na odchylenie gęstości rtęci w manometrze od gęstości w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ .





Rys. 10. Doświadczenie nr 4.3 .  
Absorpcja  $\text{CO}_2$  w  $\text{ZnCl}_2$ ;  $p=739,5 \text{ mmHg}$ ;  $T=719^\circ\text{K}$



W kolumnach 7 i 8 zestawiono wartości obliczonych równowagowych ułamków molowych rozpuszczonego gazu w stopionym chlorku cynku i odpowiadające im wartości ciśnienia cząstkowych tego gazu. Ułamki molowe obliczono jako sumę algebraiczną ich zmian w kolejnych doświadczeniach danej serii według następującej zależności:

$$x_i = \sum_1^i \Delta x_i = \sum_1^i \frac{10^{-6} \cdot \pi \cdot d_k^2 \cdot \Delta h_i \cdot p_i \cdot T_0 \cdot M_S}{4 \cdot V_0 \cdot p_0 \cdot T_k \cdot m_S} =$$

$$= \sum_1^i 0,3507 \cdot 10^{-6} \frac{\Delta h_i \cdot p_i}{T_k \cdot V_0 \cdot m_S} \quad 17$$

gdzie:  $i$  - numer doświadczenia w danej serii doświadczeń

$x_i$  - ułamek molowy rozpuszczonego gazu pod ciśnieniem równowagowym  $p_i$

$\Delta x_i$  - zmiana ułamka molowego w doświadczeniu  $i$

$d_k$  - średnica kapilary pomiarowej;  $d = 3,02 \pm 0,02$  mm.

$\Delta h_i$  - całkowita zmiana poziomu kropli w doświadczeniu  $i$ ; [mm]

$p_i$  - ciśnienie gazu w kapilarze pomiarowej w doświadczeniu  $i$ ; [mmHg]

$p_0$  - ciśnienie normalne gazu;  $p_0 = 760$  mmHg

$T_0$  - temperatura normalna;  $T_0 = 273^\circ\text{K}$

$V_0$  - objętość molowa gazu; [l]

$T_k$  - temperatura kapilary pomiarowej; [ $^\circ\text{K}$ ]

$m_S$  - masa próbki  $\text{ZnCl}_2$ ; [g]

$M_S$  - ciężar cząsteczkowy  $\text{ZnCl}_2$ ;  $M_S = 136,29$  g

Ciśnienia cząstkowe gazu podane w kolumnie 8 omawianych

tabel obliczano jako różnicę między ciśnieniami gazu w kapilarze pomiarowej a prężnością pary stopionego chlorku cynku w temperaturze pomiaru. Prężności pary chlorku cynku w poszczególnych doświadczeniach obliczano z zależności podanej przez Blooma i współpr. [120]. Prężności te w badanym zakresie temperatur są niewielkie, bo rzędu kilku mm Hg.

Wartości objętości molowych w warunkach normalnych dla poszczególnych gazów podano w tabeli 26 /dane wg international Critical Tables [123] /.

Tabela 26

Rodzaj gazu	$V_0$ [1]
$N_2$	22,40
Ar	22,38
$CO_2$	22,26

Na wykresach 11 ÷ 24 zamieszczonych w aneksie przedstawiono zależności równowagowego ułamka molowego rozpuszczonego gazu w stopionym chlorku cynku od ciśnienia cząstkowego gazu dla wszystkich przeprowadzonych serii doświadczeń. Na rysunkach tych zaznaczono pionowymi odcinkami oszacowane błędy maksymalne określania ułamka molowego  $x_1$ . Ponieważ wartość tego ułamka molowego była obliczana jako suma zmian  $\Delta x_1$  w poszczególnych doświadczeniach

danej serii /wzór 17/

$$x_i = \sum_1^i \Delta x_i.$$

błąd określania ułamka molowego obliczano jako pierwiastek kwadratowy sumy kwadratów błędów  $\Delta/\Delta x_i/$  oszacowanych dla kolejnych doświadczeń danej serii według wzoru /16/.

Zamieszczone na tych wykresach proste wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów niezależnie według równania  $Y = aX + b$  i  $Y = a'X$ ,  
gdzie: Y - równowagowy ułamek molowy rozpuszczonego gazu,  
X - ciśnienie cząstkowe gazu.

Współczynniki /a, b i a'/ równań tych prostych, obliczonych dla poszczególnych serii, a także standardowe błędy ich wyznaczania metodą najmniejszych kwadratów oraz współczynniki korelacji tych prostych zestawiono w tabeli 27. Niezależnie od typu równania uzyskuje się zadowalające współczynniki korelacji /w pierwszym powyżej 0,995 a w drugim powyżej 0,959/. Wartość stałej b jest więc stosunkowo niewielka. Wskazuje na to również fakt, że różnice pomiędzy stałymi a i a' wyznaczonymi według obu równań dla argonu, dwutlenku węgla i azotu nie przekraczają odpowiednio: 3,1%, 7,9% i 18,8%. W przypadku dwutlenku węgla i azotu występowanie stałej b różnej od zera nie wynika z przypadkowych błędów doświadczalnych. Wskazuje na to zarówno fakt, że wszystkie wartości stałych b są dodatnie, jak i fakt, że w kilku seriach doświadczeń /serie 16, 31

i 32/ wartości bezwzględne stałej b przekraczają potrójny błąd standardowy tej stałej /obliczony na podstawie odchyleń punktów doświadczalnych od prostej najmniejszych kwadratów.

Staże Henry`ego wyznaczono z nachylenia prostych typu  $Y = aX + b$ , co uzasadniono w p. 6.3. Staże te, uzyskane dla rozpuszczalności dwutlenku węgla, argonu i azotu w chlorku cynku w badanym zakresie temperatur i ciśnień, zestawiono w tabeli 28. W tabeli tej podano również liczbę doświadczeń składających się na daną serię /kolumna 2/ oraz współczynniki korelacji prostych typu  $Y = aX + b$  i błędy standardowe stałej Henry`ego obliczone na podstawie odchyleń punktów od tych prostych.

Zależność logarytmu stałej Henry`ego  $\log K \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mol N/m}^2} \right] \cdot 10^{10}$  od odwrotności temperatury bezwzględnej  $10^3 \cdot T^{-1} [^{\circ}\text{K}^{-1}]$  dla rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku przedstawiono na rys. 25. Przyjmując liniowy charakter zależności, obliczono współczynniki równania prostej metodą najmniejszych kwadratów odchyleń. Równanie to ma następującą postać:

$$\log K = -/299 \pm 120/ \frac{1}{T} - /8,778 \pm 0,164/ \quad /A8/$$

gdzie: K - stała Henry`ego,  $K = \frac{x}{p} [\text{mol/mol N/m}^2]$

T - temperatura bezwzględna, [ $^{\circ}\text{K}$ ].

Podane w powyższym równaniu błędy oznaczają standardowe błędy obliczone z odchyleń punktów doświadczalnych od prostej najmniejszych kwadratów.

Tabela 28. Rozpuszczalność gazów w stopionym  $ZnCl_2$ ;  $p = 0,1 \pm 1$  atm.

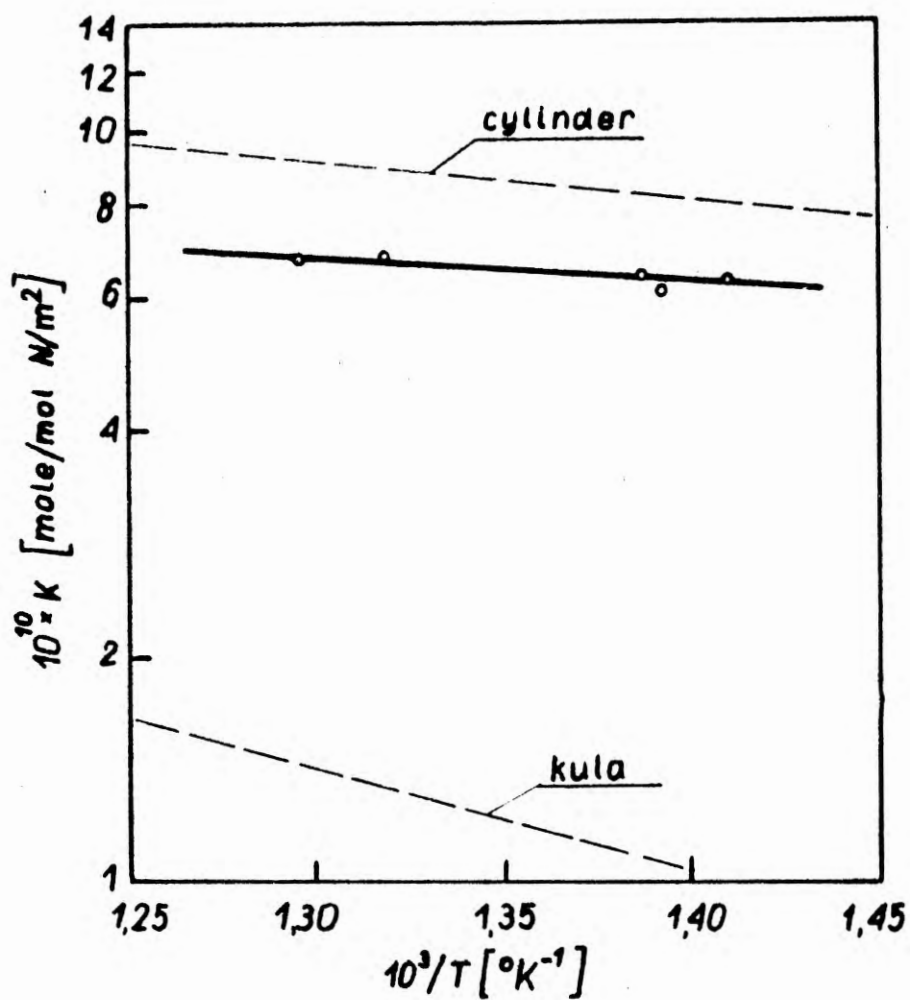
Nr serii doświadczeń	Liczba doświadczeń	Gaz	Temperatura soli [°K]	Stała Henry'ego $10^{10} \times K$ [mol/mol N/m <sup>2</sup> ]	Współczynnik korelacji
5	5	CO <sub>2</sub>	779	$6,76 \pm 0,35$	0,996
32	6		753	$6,87 \pm 0,16$	0,999
1	5		723	$6,60 \pm 0,37$	0,995
4	6		721	$6,45 \pm 0,28$	0,996
3	6		719	$6,18 \pm 0,17$	0,998
9	3		709	$6,38 \pm 0,25$	0,999
27	4	Ar	720	$4,08 \pm 0,20$	0,998
29	4			$4,05 \pm 0,04$	1,000
30	5			$4,05 \pm 0,10$	0,999
/27,29,30/ <sup>a</sup>	13			$4,06 \pm 0,06$	0,999
15	2	N <sub>2</sub>	720	2,99	-
16	6			$2,90 \pm 0,15$	0,995
19	5			$2,98 \pm 0,09$	0,999
31	6			$2,79 \pm 0,09$	0,998
/15,16,19,31/ <sup>b</sup>	4 serie			$2,91^c \pm 0,02^c$	-

a - Łączna korelacja wyników serii nr.: 27, 29 i 30

b - Średnia arytmetyczna stałych Henry'ego i stałych b wyznaczonych w seriach: 15,16, 19 i 31

c - Błąd standardowy średniej arytmetycznej.





Rys. 25. Zależność temperaturowa rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w  $\text{ZnCl}_2$ .

- prosta najmniejszych kwadratów z punktów doświadczalnych
- - - - ze wzoru Blandera

### 6.3. Uzasadnienie przyjętego sposobu wyznaczania stałej Henry`ego

Zgodnie z prawem Henry`ego wykresy ilustrujące zależność między ilością gazu rozpuszczonego w cieczy i jego prężnością cząstkową nad cieczą powinny być liniami prostymi przechodzącymi przez początek układu współrzędnych.

Wyniki uzyskane z pomiarów rozpuszczalności, przedstawione w punkcie 6.2., wskazują na spełnianie zależności prostoliniowych, z tym że w przypadku wielu z przeprowadzonych serii doświadczeń /patrz tabela 27. / obserwuje się istotne odsunięcia od zera prostej najmniejszych kwadratów, wyznaczonej z punktów eksperymentalnych.

Pozostaje więc do rozstrzygnięcia kwestia, jak określać wartość stałej Henry`ego z uzyskanych doświadczalnie zależności ilości rozpuszczonego gazu od jego ciśnienia cząstkowego. Czy wartość stałej określać jako współczynnik kierunkowy prostej najmniejszych kwadratów przechodzącej przez początek układu, tak jak to wynika z zależności podanej przez Henry`ego, czy też uznać za stałą Henry`ego współczynnik kierunkowy prostej najmniejszych kwadratów, nie przechodzącej przez początek układu niezależnie od wartości  $b$  / $b$  jest wyrazem wolnym w równaniu prostej  $Y=aX+b$ /.

Rozważanie tej drugiej możliwości wymaga wyjaśnienia przyczyn powstawania przesunięcia  $b$ . Opisane przesunięcia prostoliniowych zależności  $x=f/p$  mogą być spowodowane nieodwracalnym przereagowywaniem pewnej ilości badanego gazu ze śladowymi ilościami zanieczyszczeń znajdującymi się

w badanych próbkach soli. Przypuszczenie to jest zgodne z następującymi faktami:

- a/ Wartości odsunięć b odcinane na osi rzędnych odpowiadają ilościom gazu współmiernym z poziomem zanieczyszczeń próbek soli /p. 5.2./.
- b/ Wszystkie wartości odsunięć b są dodatnie, co odpowiada nieodwracalnej konsumpcji gazu w pierwszym doświadczeniu każdej z serii. Brak ujemnych przesunięć względem początku układu jest warunkiem koniecznym dla przyjęcia postawionej tezy.
- c/ W przypadku pomiarów rozpuszczalności argonu w ciekłym chlorku cynku, proste opisujące zależność stężenia gazu w soli od jego ciśnienia cząstkowego nad solą, przechodzą przez początek układu. Brak istotnego odsunięcia prostej najmniejszych kwadratów od początku układu w przypadku gazu szlachetnego, który nie może reagować z ciekłą solą, jest potwierdzeniem słuszności przyjętej tezy, że odsunięcia b są wynikiem nieodwracalnego przereagowywania badanego gazu.

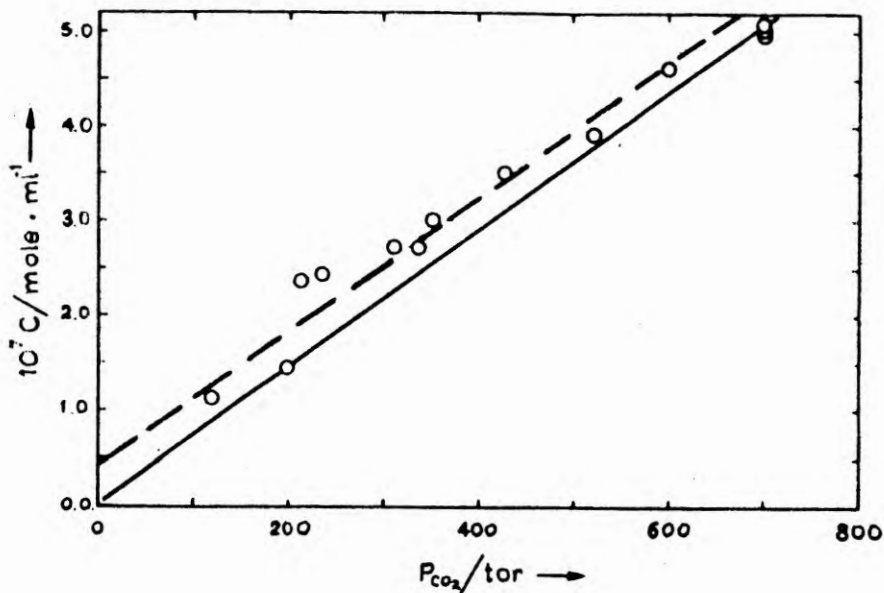
Uzupełnieniem powyższych faktów jest doświadczalne stwierdzenie możliwości reagowania azotu ze śladowymi ilościami cynku obecnymi w chlorku cynku. Wykonano mianowicie pomiary rozpuszczalności azotu w ciekłym chlorku cynku dotowanym niewielką ilością pyłu cynkowego /rzędu  $10^{-4}\%$  molowego/ i uzyskano wielokrotne powiększenie wartości odsunięcia b.

Po przeprowadzeniu hydrolizy nasyconej azotem próbki chlorku cynku dotowanego cynkiem stwierdzono powstawanie

pewnych ilości amoniaku. W zgodzie z powyższym pozostaje fakt istnienia odsunięć zależności  $x_{N_2} = f/p_{N_2}$  / obserwowanych w seriach pomiarów rozpuszczalności azotu w nie-dotowanym cynkiem ciekłym chlorku cynku. Nie można przecież wykluczyć możliwości powstawania pewnych ilości Zn wskutek dysocjacji  $ZnCl_2$ . Podobnie można oczekiwać prze-reagowywania pewnych ilości  $CO_2$ , szczególnie wobec stwierdzonego korozyjnego wpływu  $ZnCl_2$  na szkło i wyługowywania przez stop pewnych składników alkalicznych szkła /p. 5.2./.

Fakt, że w publikacjach dotyczących rozpuszczalności gazów w solach stopionych brak uwag na temat odsunięć od zera zależności ciśnieniowej rozpuszczalności, nie wyklucza słuszności powyższych stwierdzeń. Najczęściej stosowane metody wypłukiwania gazu badanego strumieniem gazu obojętnego /p. 3.2.2./ uniemożliwiają zaobserwowanie takich odsunięć, ponieważ pozwalają mierzyć tylko ilość gazu zdesorbowanego z soli. Odsunięcia takie powinno ujawnić się w wynikach Bratlanda i współpr. [28] uzyskanych metodą grawimetryczną. Bliższa analiza tych wyników skłania do twierdzenia, że podawanie przez nich współczynników kierunkowych prostych przechodzących przez początek układu jako wartości stałych Henry'ego jest niedostatecznie uzasadnione. Na rys. 26 przedstawiono zależność ilości rozpuszczonego  $CO_2$  od jego ciśnienia cząstkowego podaną przez Bratlanda i współpr. [28] dla rozpuszczalności  $CO_2$  w ciekłym NaCl w temperaturze  $833^\circ C$ . Na tym samym rysunku linią przerywaną naniesiono prostą najmniejszych

kwadratów nie przechodzącą przez początek układu, obliczoną przez autorów niniejszej pracy na podstawie danych Bratlanda. Jak widać, odsunięcie od zera prostej najmniejszych kwadratów jest wyraźne i najprawdopodobniej również należy je wiązać z zachodzeniem nieodwracalnej reakcji chemicznej. /Wartość odsunięcia  $b$  jest ponad dwukrotnie większa od standardowego błędu  $b$  obliczonego z odchyłeń punktów od prostej najmniejszych kwadratów/.



Rys. 26. Rozpuszczalność  $CO_2$  w stopionym NaCl,  $T=833^\circ C$ , określana metodą grawimetryczną przez Bratlanda i współpr. [28].

- prosta podana przez Bratlanda i współpr. [28]
- prosta najmniejszych kwadratów

W sumie na podstawie stwierdzonych i omówionych powyżej faktów uznano, że odsunięcie od zera prostoliniowych zależności  $c=f/p$  jest wynikiem nieodwracalnego przereagowania gazu ze śladowymi zanieczyszczeniami zawartymi w



próbce soli. Wobec bardzo niskiego poziomu zanieczyszczeń można przyjąć, że nie zmieniają się własności ciekłych soli jako rozpuszczalnika gazu. Świadczą o tym równoległe przebiegi zależności ciśnieniowych rozpuszczalności, niezależnie od wartości  $b$ , zaobserwowane w przypadku powtórzenia pomiarów rozpuszczalności w tych samych warunkach /serie doświadczeń: 3 i 4; 15, 16, 19 i 31; 27, 29 i 30/.

Ostatecznie uznano za prawidłowe przyjęcie współczynnika nachylenia prostych najmniejszych kwadratów nie przechodzących przez początek układu jako wartości stałych Henry'ego  $K_p$ . W punkcie 6.2 właśnie tak wyznaczone wartości podano jako stałe Henry'ego.

## 7. Dyskusja Wyników

Z zestawienia stałych Henry'ego /tabela 28/ widać, że rozpuszczalność dwutlenku węgla i azotu w stopionym chlorku cynku jest tego samego rzędu co rozpuszczalność argonu /gazu szlachetnego/. Wszystkie stałe Henry'ego w temperaturze 720°K mieszczą się w zakresie od  $2,9 \cdot 10^{-10}$  do  $6,4 \cdot 10^{-10}$  mol/mol/N/m<sup>2</sup>. Wskazuje to na rozpuszczalność fizyczną dwutlenku węgla i azotu, tzn. rozpuszczalność bez reakcji chemicznej gazów ze stopionym chlorkiem cynku. Spełnianie prawa Henry'ego świadczy o rozpuszczalności bez dysocjacji cząsteczek gazu. Dysocjacja taka zachodzi natomiast w przypadku rozpuszczalności gazów dwuatomowych w stopionych metalach [29], a ilość rozpuszczonego gazu jest wówczas proporcjonalna do ciśnienia w potęgze  $\frac{1}{2}$ .

Na podstawie wyznaczonej eksperymentalnie zależności stałej Henry'ego od temperatury /równanie /18// obliczono z izobary van't Hoffa entalpię rozpuszczania dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku. Wartość jej podano w tabeli 29.

Standardową entropię rozpuszczania  $\Delta S^{\circ}$  odniesiono do stanów standardowych zalecanych przez Blandera i współpr. [37]. Stany te odnoszą się do stężeń gazu równych jedności w fazie gazowej  $/C_g^{\circ} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} /$  i w roztworze  $/C_g^{\circ} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} /$ . Według autorów zaletą takiego sposobu zdefiniowania standardowej entropii jest jej niezależność od arbitralnie przyjętych jednostek stężenia. Dzięki temu

Tabela 29. Zestawienie wartości standartowych entalpii i entropii rozpuszczania gazów w solach stopionych

Gas	Ciecz	T [°K]	$\Delta H^\circ$ [kcal/mol]	$\Delta S^\circ$ [cal/mol °K]
CO <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> <sup>a</sup>	720	1,37±0,55	-3,41±0,76
		1150		-2,64±0,76
CO <sub>2</sub>	NaCl <sup>b</sup>	1150	5,9	-0,6
	KCl <sup>b</sup>	1150	4,5	-1,4
	KBr <sup>b</sup>	1150	4,0	-1,2
	NaNO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	637	-1,7±0,1	-14,6±0,2
		1150		-13,4 <sup>d</sup>
Ar	NaNO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	637	3,52±0,81	-5,6±1,3
		1150		-4,2 <sup>d</sup>
He	NaNO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	637	3,22±0,18	-5,3±0,3
		1150		-4,1 <sup>d</sup>

a - dane własne

b - dane Bratlanda i wspózp. [29]

c - dane Fielda i Greensa [74]

d - entropie standartowe  $S^\circ$  przeliczone na temperaturę 1150 °C na podstawie danych Fielda i Greensa [74].

jest ona jedynie funkcją oddziaływań pomiędzy rozpuszczonym gazem a rozpuszczalnikiem. Wartość jej obliczono z zależności podanej przez Blandera i współpr. [37] /p.3.1., wzór /3//:

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}}{T} + R \ln K_c$$

Zestawiono /tabela 29/ wartości standardowych entalpii  $\Delta H^{\circ}$  i entropii  $\Delta S^{\circ}$  rozpuszczania dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku, obliczone dla temperatur 720° K i 1150°K i porównano je z odpowiednimi wartościami wyznaczonymi przez Bratlanda i współpr. [28] dla rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionych chlorkach metali alkalicznych oraz przez Fielda i Greena [74] dla rozpuszczalności tego gazu w stopionym azotanie sodu /te ostatnie wartości obliczono dla temperatury 1150°K na podstawie podanej przez Fielda i Greena zależności  $\log K \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{atm}} \right]$  od odwrótności temperatury/.

Z zestawienia tego widać, że standardowa entropia rozpuszczania dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku jest porównywalna z entropią rozpuszczania gazów szlachetnych, a znacznie mniej ujemna od entropii rozpuszczania dwutlenku węgla w stopionym azotanie sodu. W tym ostatnim przypadku, według Fielda i Greena [74], niska wartość entropii rozpuszczania jest związana z brakiem swobodnej rotacji rozpuszczonych cząsteczek gazu. Efekt ten nie występuje w przypadku rozpuszczania gazów szlachetnych. Wobec tego mało ujemna wartość entropii rozpuszczania dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku stwarza pewne pod-

stawy do przypuszczenia, że cząsteczki dwutlenku węgla w wyniku rozpuszczania nie tracą całkowicie swobodnej rotacji.

Na podstawie wyznaczonych stałych Henry'ego /tabela 28/ oraz wyników Bratlanda i współpr. [28], celem sprawdzenia czy istnieją liniowe zależności logarytmu stałej Ostwalda od napięcia powierzchniowego soli stopionej w przypadku rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w różnych stopionych halogenkach / $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$  i  $\text{NaCl}$ /, sporządzono odpowiednie wykresy dla czterech temperatur:  $720^\circ\text{K}$ ,  $1000^\circ\text{K}$ ,  $1200^\circ\text{K}$  i  $1400^\circ\text{K}$  /rys. 27/. Stałe Ostwalda dla rozpuszczalności dwutlenku węgla w chlorku cynku obliczono z wyznaczonej poprzednio zależności temperaturowej /równanie /18// oraz zależności

$$K_c = K \frac{R' T}{U_r} \quad /20/$$

gdzie  $U_r$  - objętość molowa  $\text{ZnCl}_2$  w temp.  $T$

$$K - \text{stała Henry'ego } K = \frac{x}{p} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{molN/m}^2} \right]$$

Objętości molowe określano w oparciu o liniową interpolację i ekstrapolację tablicowych wartości gęstości podanych dla zakresu temperatur  $590 \div 960^\circ\text{K}$  [26].

Stałe Ostwalda dla rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionych halogenkach metali alkalicznych obliczono na podstawie wyznaczonych przez Bratlanda i współpr. [28] zależności temperaturowych stałych Henry'ego / $K_p$ / /tabela 31/ oraz zależności:



$$K_c = K_p R' T$$

gdzie  $K_c$  - stała Ostwalda

$$K_p - \text{stała Henry'ego}; K_p = \frac{c_c}{p} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{atm}} \right]$$

$$c_c - \text{stężenie rozpuszczonego gazu} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{atm}} \right]$$

$$p - \text{ciśnienie cząstkowe gazu} \left[ \text{atm} \right]$$

$$R' - \text{stała gazowa}; R' = 82,06 \left[ \frac{\text{cm}^3 \text{atm}}{^\circ\text{K mol}} \right].$$

Napięcia powierzchniowe obliczono dla poszczególnych temperatur na podstawie podanych w tabeli 30 zależności temperaturowych napięcia powierzchniowego [27].

Punkty nie zaznaczone /rys. 27/ uzyskano przez ekstrapolację zależności temperaturowych stałych Ostwalda i napięć powierzchniowych do danej temperatury. Część tych punktów nie ma sensu fizycznego, gdyż obliczone są dla temperatur, w których sole nie istnieją w stanie ciekłym. Mimo to dla wszystkich izoterm uzyskuje się korelacje liniowe, podobnie jak w przypadku rozpuszczalności fizycznej gazów w cieczach niejonowych, niskotemperaturowych [84, 124]. Równania tych prostych /wyznaczonych metodą najmniejszych kwadratów odchyłeń / zestawiono dla poszczególnych temperatur w tabeli 32. Współczynniki korelacji są zadowalające. Wydaje się interesujące, że wspólne zależności liniowe są spełnione dla stopionych halogenków metali alkalicznych posiadających strukturę jonową oraz dla stopionego chlorku cynku o silnie zasocjowanej strukturze cieczy. Wpływ struktury na rozpuszczalność gazu w tych solach zaznacza się więc jedynie wpływem na ich napięcie powierzchniowe.

Tabela 30

Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego stopionych halogenków [27]

Sól	$\delta \left[ \frac{\text{dyna}}{\text{cm}} \right] = a - bt \text{ [}^\circ\text{C]}$	Zakres temperatur [°K]
ZnCl <sub>2</sub>	= 54,4 - 0,00199 * t	573 ÷ 823
	= 63,6 - 0,0190 * t	823 ÷ 973
KBr	= 142,2 - 0,072 * t	750 ÷ 950
KCl	= 160,4 - 0,0770 * t	780 ÷ 970
NaCl	= 171,5 - 0,0719 * t	806 ÷ 966

Tabela 31

Zależności temperaturowe rozpuszczalności CO<sub>2</sub> w stopionych halogenków [28]

Sól	$\log K_p \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{atm}} = a - b/T/^\circ\text{K/}$	Zakres temperatur [°K]
KBr	$\log K_p = -5,24 - 880/T$	1048 ÷ 1200
KCl	$\log K_p = -5,28 - 980/T$	1072 ÷ 1275
NaCl	$\log K_p = -5,12 - 1280/T$	1102 ÷ 1270

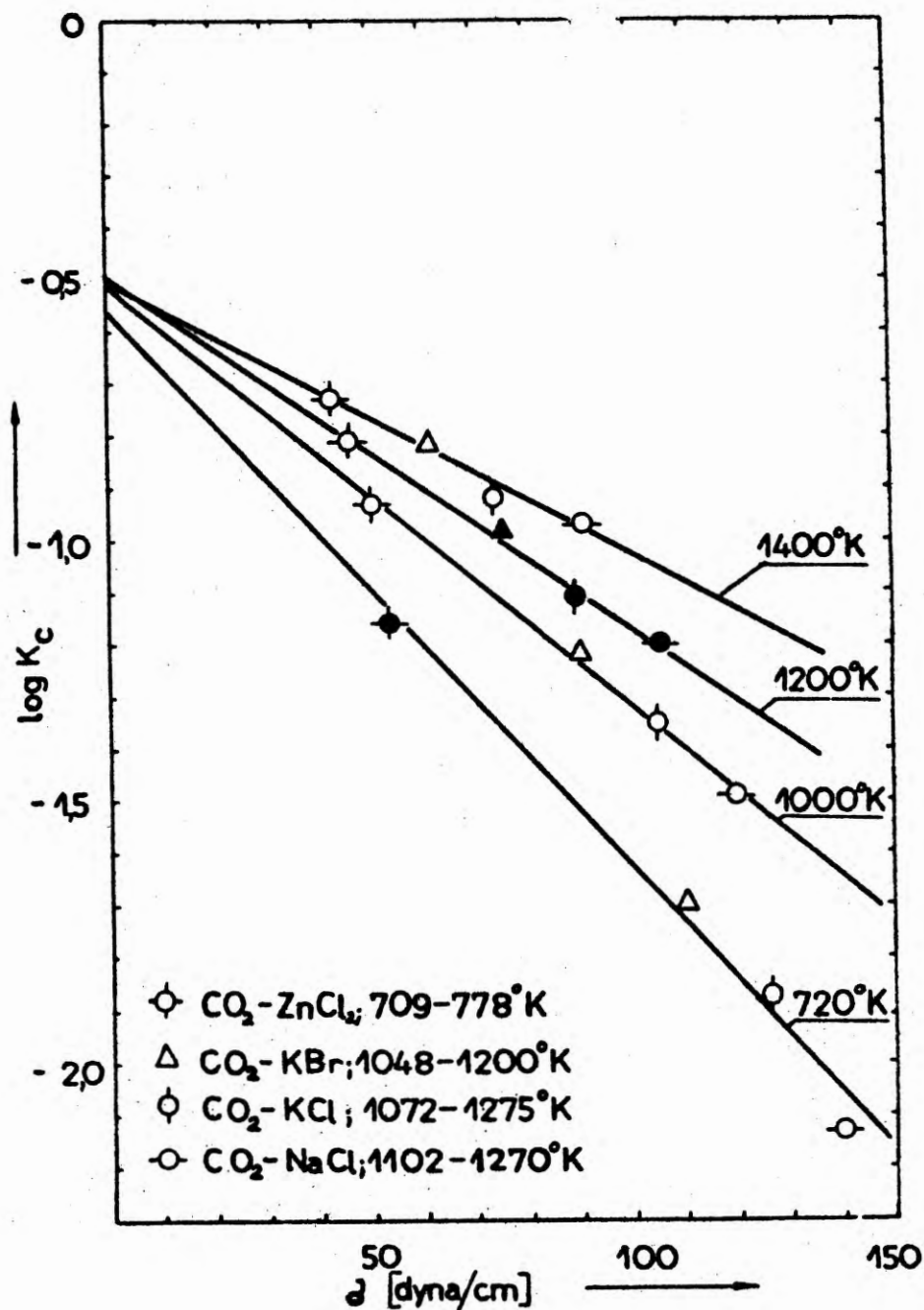
Istnienie liniowych korelacji uzyskanych w tej pracy wyników rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionym chlor-ku cynku z wynikami Bratlanda i współpr. [28] potwierdza ich poprawność.

Tabela 32. Liniowe zależności  $\log K_0 = a\delta + b$  dla rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w stopionych chlorkach

$T$ [°K]	Sól	$\log K_0^x$	$\delta^{xx}$ [dyna/cm]	a	b	Współczynnik korelacji
720	ZnCl <sub>2</sub>	-1,16	53,5	-0,0107	-0,5603	0,990
	KBr	-1,69	110,0	$\pm 0,0011$	$\pm 0,1239$	
	KCl	-1,87	126,0			
	NaCl	-2,13	139,4			
1000	ZnCl <sub>2</sub>	-0,93	50,0	-0,0080	-0,5180	0,996
	KBr	-1,21	89,9	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0449$	
	KCl	-1,35	104,4			
	NaCl	-1,49	119,3			
1200	ZnCl <sub>2</sub>	-0,81	46,0	-0,0068	-0,4923	0,995
	KBr	-0,98	75,45	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0379$	
	KCl	-1,11	89,0			
	NaCl	-1,20	104,8			
1400	ZnCl <sub>2</sub>	-0,73	42,2	-0,0052	-0,5087	0,983
	KBr	-0,81	61,1	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0474$	
	KCl	-0,92	73,6			
	NaCl	-0,97	90,5			

<sup>x</sup> Wartości  $\log K_0$  dla ZnCl<sub>2</sub> obliczono na podstawie zależności/18/ i gęstości podanych w tablicach [26]. Wartości  $\log K_0$  dla pozostałych soli obliczono na podstawie wyznaczonych przez Bratlanda i współpr.[28] zależności temperaturowych /tabela 31/.

<sup>xx</sup> Wartości napięcia powierzchniowego obliczono na podstawie zależności zestawionych w tabeli 30.



Rys. 27. Zależność stałej Ostwalda od napięcia powierzchniowego dla rozpuszczalności CO<sub>2</sub> w stopionych halogenkach.

Wartości  $\log K_c$  dla CO<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> obliczono na podstawie wyników własnych, wartości  $\log K_c$  dla pozostałych układów obliczono na podstawie wyników Bra-  
tlanda i współpr. [28] / .



## 8. Dyskusja modelu Blandera

W tabeli 33 porównano wyznaczone w tej pracy wartości stałych Henry'ego dla azotu, argonu i dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku w temperaturze 720°K ze stałymi obliczonymi ze wzoru Blandera /wzór /11//. Do obliczenia powierzchni dziury  $A$  w tym wzorze przyjęto wartości podane w tabeli 5. Do obliczeń stałej Henry'ego na podstawie wzoru Blandera oraz zależności /20/ przyjęto następujące wartości napięcia powierzchniowego [27] i gęstości [26] stopionego  $ZnCl_2$  w temperaturze 720°K :  $\sigma = 54,40$  dyna/cm  $\rho = 2,461$  g/cm<sup>3</sup>.

Z porównania przedstawionego w tabeli 33 widać, że w przypadku rozpuszczalności  $N_2$ , Ar i  $CO_2$  w stopionym  $ZnCl_2$  uzyskuje się zgodność co do rzędu wielkości wartości stałych Henry'ego obliczonych na podstawie wzoru Blandera z odpowiednimi wyznaczonymi doświadczalnie, podobnie jak to zostało stwierdzone w badaniach rozpuszczalności gazów w innych solach stopionych.

W przypadku dwutlenku węgla, przy założeniu cylindrycznego kształtu dziury, uzyskuje się znacznie lepszą zgodność stałych Henry'ego obliczonych z wyznaczonymi doświadczalnie niż przy przyjęciu kulistego kształtu dziury. Widać to jest na rys. 25. Jednocześnie stwierdzono, że w całym badanym zakresie temperatur 709 ÷ 778°C stosunek wartości doświadczalnej do obliczonej /dla cylindra/ jest w przybliżeniu stały i wynosi 0,78 ÷ 0,74.

Dalszych informacji do dyskusji modelu Blandera dostarcza porównanie wyznaczonych standardowych entalpii i



Tabela 33.

Porównanie stałych Henry'ego obliczonych ze wzoru Blandera ze stałymi Henry'ego wyznaczonymi doświadczalnie,  $N_2$ , Ar,  $CO_2 - ZnCl_2$ , 720 °K

Kształt dziury	K u l a			Cylinder	
	$N_2$	Ar	CO	$N_2$	$CO_2$
r					
$A^0$ /a/	2,05	1,92	2,56	1,50	1,40
d					
$A^0$ /a/	-	-	-	1,10	1,16
A					
$A^0^2$ /a/	51,8	46,3	82,3	38,6	45,0
$10^{10} \times K_{oblicz.} \text{ mol/mol} \cdot N/m^2$	5,78	7,71	1,12	11,64	8,25
$10^{10} \times K_{dośw.} \text{ mol/mol} N/m^2$	2,92	4,06	6,41 <sup>/b/</sup>	2,91	6,41 <sup>/b/</sup>
$K_{dośw.}/K_{oblicz.}$	0,51	0,52	5,72	0,25	0,78

a - dane według Fielda i Greena [74]

b - wartości K obliczono z wyznaczonej zależności temperaturowej /wzór 18/.

entropii rozpuszczania dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku z odpowiednimi wartościami wyznaczonymi na podstawie wzoru Blandera. Aby wyznaczyć z niego entalpię i entropię standardową rozpuszczania gazu, trzeba przedstawić występujące w tym wzorze napięcie powierzchniowe jako funkcję temperatury. Napięcie powierzchniowe większości soli stopionych, w tym również stopionego chlorku cynku, maleje liniowo wraz ze wzrostem temperatury [27]. Zależność tę można wyrazić w następującej postaci:

$$\sigma = B - CT, \quad /21/$$

gdzie B i C oznaczają stałe niezależne od temperatury, T - temperaturę bezwzględną. Po podstawieniu tej zależności do wzoru Blandera otrzymamy:

$$-RT \ln K_c = NAB - NACT. \quad /22/$$

Ponieważ  $K_c = K_p R' T$  /wzór /19//, to

$$-RT \ln K_p = NAB - NACT + RT \ln R' T \quad /23/$$

Korzystając z izobary Van't Hoffa

$$\frac{-\Delta H^0}{R} = \frac{d \ln K_p}{d / \frac{1}{T} /}$$

oraz równania /23/ można obliczyć entalpię standardową rozpuszczania

$$\Delta H^0 = NAB - RT. \quad /24/$$

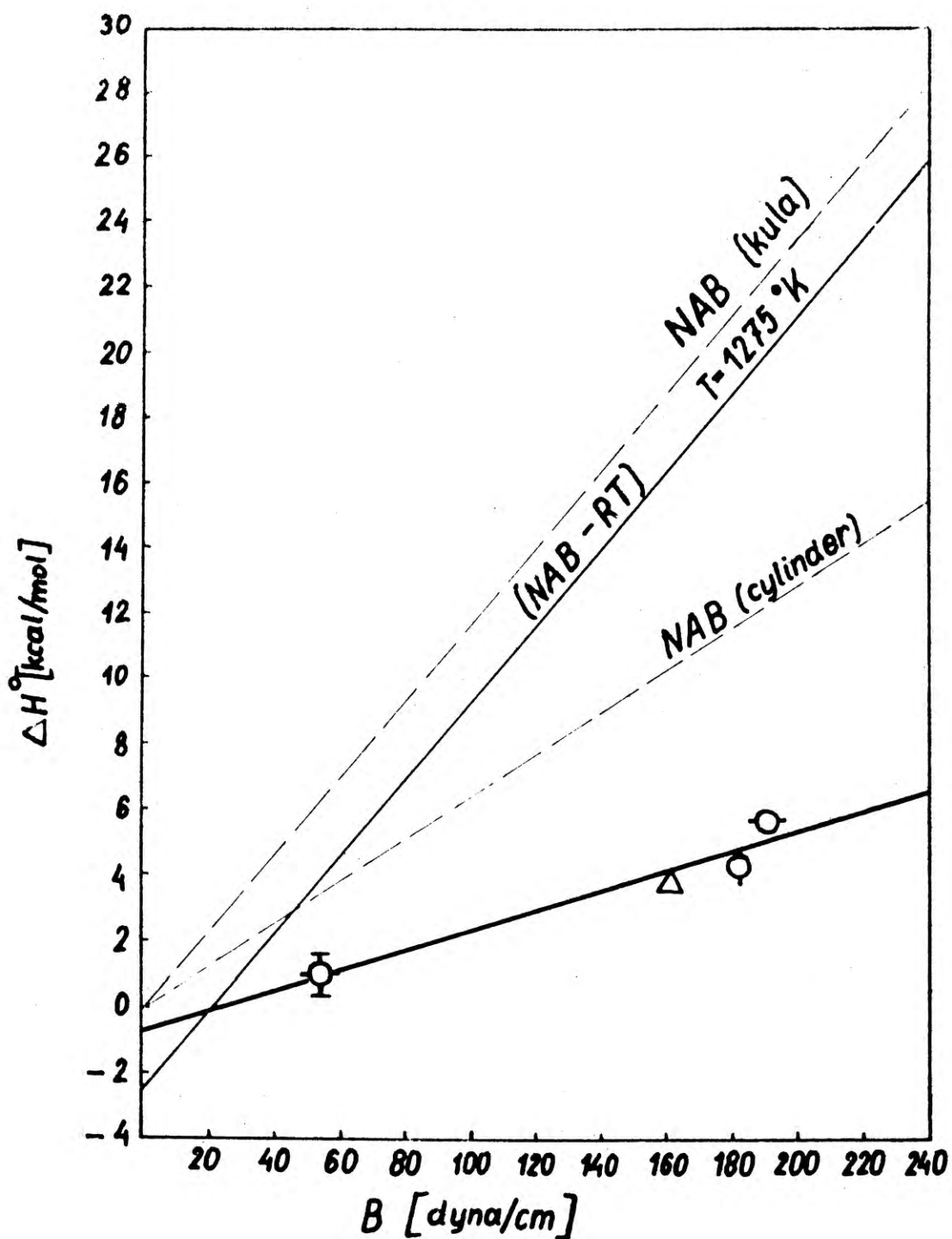
Natomiast z równania /22/ można obliczyć entropię standar-

dową rozpuszczania gazu  $\Delta S^{\circ}$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{d RT \ln K_c}{dT} = NAC . \quad /25/$$

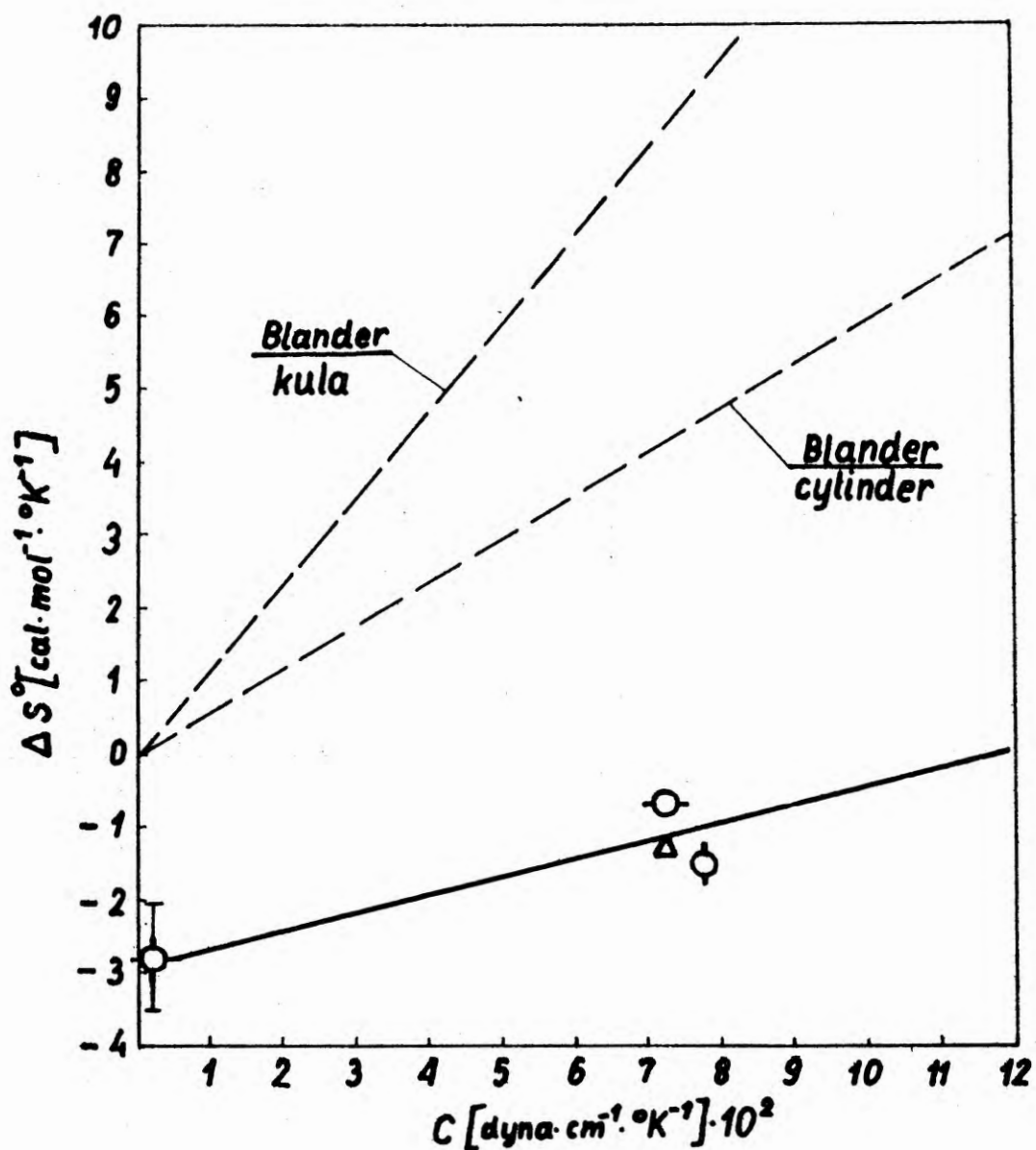
Przyjmując wartości A odpowiadające kulistemu i cylindrycznemu kształtowi dziury w przypadku rozpuszczalności  $CO_2$  / $A_{kuli} = 82,3 \text{ \AA}$  i  $A_{cylindra} = 45,0 \text{ \AA}$ / wyznaczono współczynnik NA w wyrażeniach NAB i NAC. Odpowiadające im proste naniesiono na rysunkach 28 i 29. Na rysunku 28 przedstawiono również prostą opisaną równaniem /24/, przy czym wartość RT obliczono dla  $T = 1275^{\circ}K$ , tj. temperatury maksymalnej z zakresu, w którym dla rozpatrywanych układów /tabela 31/ były wyznaczane doświadczalnie wartości  $\Delta H^{\circ}$ . Wobec tego zgodnie z równaniem /24/ wszystkie wartości eksperymentalne  $\Delta H^{\circ}$  powinny znajdować się w polu pomiędzy prostymi NAB oraz  $NAB - RT$ .

Na wykresach 28 i 29 przedstawiono również odpowiednie dane doświadczalne, zestawione w tabeli 34 dla rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku oraz wyznaczone przez Bratlanda i współpr. [28] dane dla rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionych halogenkach metali alkalicznych. Proste najmniejszych kwadratów dla punktów doświadczalnych /wyróżnione grubymi liniami/ będą omówione w p. 9. Z wykresu 29 widać, że niezależnie od przyjętego rozmiaru dziury, standardowe entropie wyznaczone na podstawie wzoru Blandera są dodatnie, podczas gdy wszystkie wartości eksperymentalne są ujemne. Wyznaczone na podstawie wzoru Blandera entalpie standardowe są rów-



- ⊙ ZnCl<sub>2</sub> - wyniki własne
  - △ KBr
  - ⊖ KCl
  - NaCl
- } - Bratland i współpr. [28]

Rys. 28. Zależność  $\Delta H^\circ$  od stałej  $B$  dla rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w stopionych halogenkach



- ⊙ ZnCl<sub>2</sub> - wyniki własne
  - △ KBr
  - ⊙ KCl
  - ⊙ NaCl
- } - Bratland i. współpr. [28]

Rys. 29. Zależność  $\Delta S^\circ$  od stałej  $C$  dla rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w stopionych halogenkach



niezgodne z wartościami eksperymentalnymi. Są one mianowicie kilkakrotnie za duże. Również za duże /około dwukrotnie/ są obliczone w ten sam sposób entalpie standardowe dla rozpuszczalności gazów szlachetnych w stopionych azotach /Cleaver i Mather [71] / .

Tabela 34

Zestawienie wartości  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , B i C dla rozpuszczalności  $CO_2$  w stopionych halogenkach

Sól	$\Delta H^\circ$ [kcal/mol]	B <sup>c</sup> [dyna/cm]	$\Delta S^\circ$ [cal/mol °K]	C <sup>c</sup> [dyna/cm °K]
ZnCl <sub>2</sub>	1,17±0,55 <sup>b</sup>	54,9	-2,75±0,76 <sup>b</sup>	0,00199
KBr	4,0 <sup>a</sup>	161,8	-1,2 <sup>a</sup>	0,072
KCl	4,5 <sup>a</sup>	181,4	-1,4 <sup>a</sup>	0,0770
NaCl	5,9 <sup>a</sup>	191,1	-0,6 <sup>a</sup>	0,0719

a - dane wg Bratlanda i współpr. [28] ; wartości  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  autorzy wyznaczali z zależności  $\frac{d \ln K_p}{d 1/T} = - \frac{\Delta H^\circ}{R}$

gdzie  $K_p = \frac{p}{c_c}$  [mol/cm<sup>3</sup>atm] a wartości  $\Delta S^\circ$  ze wzoru

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T} + R \ln K_c \quad \text{dla } T = 1150^\circ K,$$

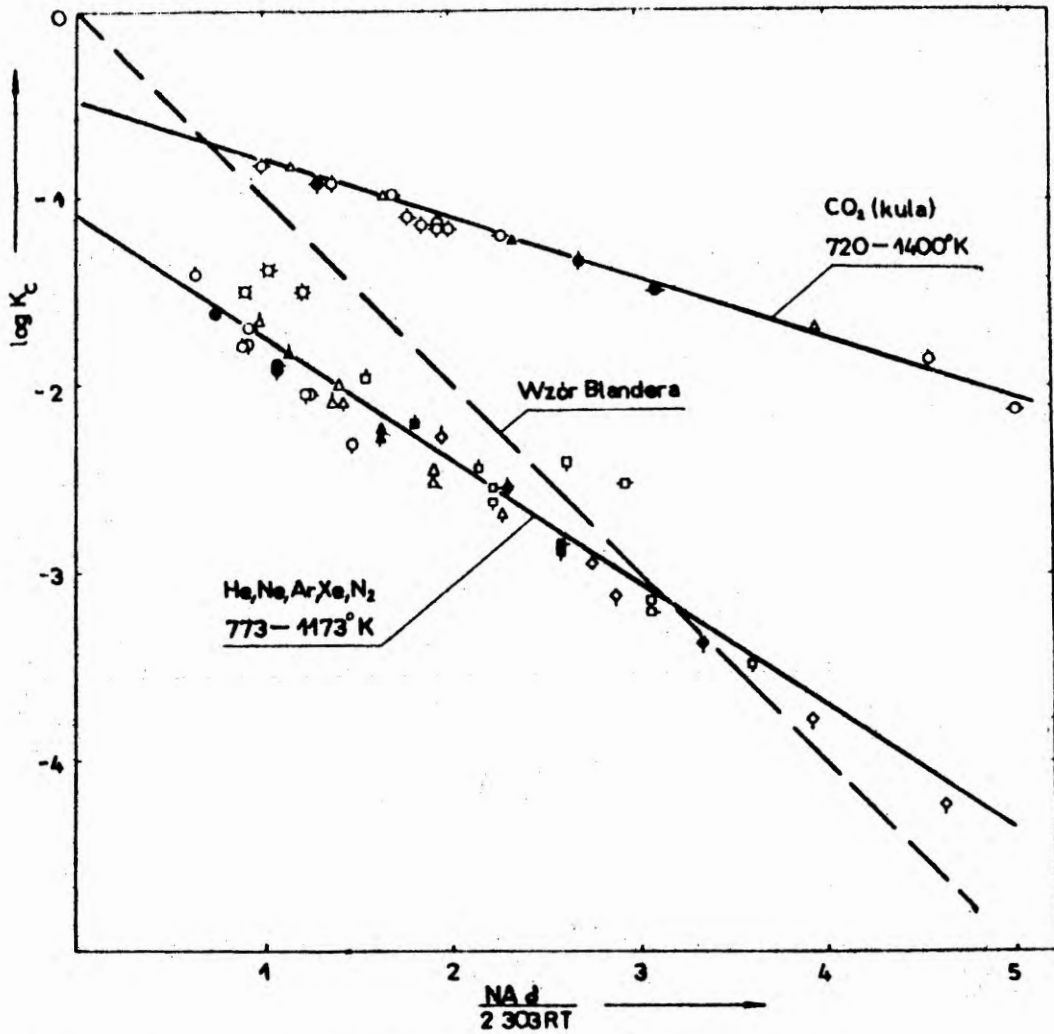
b - dane własne; dla porównania z danymi Bratlanda i współpr. [28] wartości  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  wyznaczono w ten sam sposób,

c - stałe B i C w równaniu  $\delta = B - CT$  obliczono z zależności podanych w tabeli 30.

Do ciekawych rezultatów prowadzi porównanie na wykresie o współrzędnych  $\log K_{c/\text{dośw.}}$ ;  $\frac{NA\delta}{2,303RT}$  /rys. 30/ wartości stałych Ostwalda obliczonych ze wzoru Blandera  $/K_{c/\text{obl.}}/$  / ze stałymi Ostwalda  $/K_{c/\text{dośw.}}/$  / wyznaczonymi doświadczalnie. Na wykres ten naniesiono własne dane rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku w zakresie temperatur  $709 \div 778^\circ\text{K}$  oraz azotu i argonu w stopionym chlorku cynku w temperaturze  $720^\circ\text{K}$ , jak również dane rozpuszczalności szeregu różnych gazów w różnych solach stopionych wyznaczonych przez Bratlanda i współpr. [28], Cleavera i Mathera [71], Fielda i Greena [74], Blandera i współpr. [37] oraz Watsona i współpr. [48]. Zestawienie wartości tych współrzędnych podano w tabeli 35. W tabeli 5 podano wartości powierzchni dziur dla poszczególnych gazów przyjęte do obliczeń stałej  $K_{c/\text{obl.}}$ . Okazuje się, że w granicach błędów doświadczalnych uzyskuje się liniowe korelacje typu

$$\log K_c = a \frac{NA\delta}{2,303RT} + p \quad /26/$$

dla tego samego gazu w podobnych rozpuszczalnikach i w tej samej temperaturze, a w przybliżeniu również dla różnych temperatur. Wartości współczynników  $a$  i  $p$  w empirycznym równaniu /26/, wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów odchylen dla różnych układów podano w tabeli 36. Podane przy wartościach  $a$  i  $p$  błędy są standardowymi błędami obliczonymi z odchylen punktów od odpowiednich prostych najmniejszych kwadratów.



wyniki własne { ✱ ZnCl <sub>2</sub> - Ar ✱ ZnCl <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> (kula) □ ZnCl <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> (cylinder) } 720°K Cleaver { □ NaNO <sub>3</sub> - Ar □ NaNO <sub>3</sub> - N <sub>2</sub> (kula) [71] ● NaNO <sub>3</sub> - N <sub>2</sub> (cylinder) }	wyniki własne { ◇ ZnCl <sub>2</sub> } CO <sub>2</sub> (kula) T=720-1400°K Bratland { △ KBr } punkty zaznaczone współpr. { ◇ KCl [28] ◇ NaCl } dla T = 1000°K	He Ne Ar Xe T=773-1173°K { NaF-ZrF <sub>4</sub> △ ◇ punkty zaznaczone NaF-KF-LiF △ ◇ dla T=973°K LiF-BF <sub>3</sub> ◇ ◇ } Watson i współprac. [48] Blander i współprac. [37]
---	--	--

Rys. 30. Zależność  $\log K_c = f / \frac{NA\delta}{2,303RT}$  / dla rozpuszczalności gazów w solach stopionych.

Tabela 35. Zależność  $\log K_{\text{dośw.}} = f(\frac{NA \delta}{2,303 RT})$

Sól	Gaz	T °K	dyna/cm	$\log K_{\text{dośw.}}$	$\frac{NA \delta}{2,303 RT}$		Źródło danych doświadczalnych	
					kula	cylinder		
ZnCl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	709	54,80	-1,172	1,975	1,065	wyniki własne	
		720	54,80	-1,160	1,917	1,057		
		753	54,79	-1,124	1,830	1,002		
		778	54,79	-1,100	1,770	0,969		
		1000	50,0	-0,93 a	1,294	0,708		
		1200	46,0	-0,81 a	0,991	0,542		
		1400	42,2	-0,73 a	0,779	0,426		
	Ar	720	54,80	-1,369	1,078	-		
	N <sub>2</sub>	720	54,80	-1,500	1,206	0,900		
KBr	CO <sub>2</sub>	720	110,0	-1,69 a	3,954	2,162	Bratland i współprac. [28]	
		1000	89,9	-1,21 a	2,327	1,272		
		1200	75,5	-0,98	1,628	0,890		
		1400	61,0	-0,81 a	1,128	0,617		
KCl	CO <sub>2</sub>	720	126,0	-1,87 a	4,529	2,477		
		1000	104,4	-1,35	2,692	1,472		
		1200	89,0	-1,11 a	1,918	1,049		
		1400	73,6	-0,92	1,361	0,365		
NaCl	CO <sub>2</sub>	720	139,4	-2,13	5,010	2,740		
		1000	119,3	-1,49	3,080	1,684		
		1200	104,8	-1,20 a	2,261	1,286		
		1400	90,5	-0,97 a	1,672	0,914		
NaNO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	637	114,2	-2,26	4,698	2,536		
		637	114,2	-2,43	2,608	-	Field i Green [74]	
	Ar	637	114,2		2,608	-	Cleaver i Mather [72]	
		720	111,4	-2,090	2,27	-	Field i Green [74]	
		720	111,4	-2,180 a	2,27	-	Cleaver i Mather [71]	
		N <sub>2</sub>	637	111,4	-1,930	2,920	2,175	Field i Green [74]
	637		111,4	-2,516	2,175	2,175	Cleaver i Mather [71]	
			720	111,4	-2,260 a	2,560	1,910	
NaF - ZrF <sub>4</sub> 53% - 47% /molew/	He	873	128	-1,810	0,864		Blender i współprac. 37 oraz Watson i współpr. [48]	
		973	120	-1,632	0,726			
		1173	112	-1,432	0,614			
	Ne	873	128	-2,092	1,348		Blender i współprac. 37 oraz Watson i współpr [48]	
		973	120	-1,832	1,126			
		1173	112	-1,664	0,950			
	Ar	873	128	-2,442	2,135			
		973	120	-2,192	1,796			
		1173	112	-1,975	1,520			
	Xe	873	128	-2,868	2,753			
		973	120	-2,547	2,315			
		1173	112	-2,254	1,971			
NaF-KF-LiF 11,5% - 42% 46,5% /molew/	He	873	181,5	-2,092	1,282		Blender i współprac. [37] oraz Watson i współpr. [48]	
		973	172,5	-1,854	1,043			
		1073	163,5	-1,692	0,892			
	Ne	873	181,5	-2,505	1,857			
		973	172,5	-2,221	1,618			
		1073	163,5	-2,007	1,391			
	Ar	873	181,5	-3,191	3,027			
		973	172,5	-2,846	2,584			
		1073	163,5	-2,524	2,219			
	LiF - BF <sub>2</sub> 64% - 36% /molew/	He	773	197,6	-2,524	1,456		Blender i współprac. [37] oraz Watson i współpr. [48]
			873	189,7	-2,083	1,228		
			973	181,8	-1,924	1,047		
Ne		773	174,0	-1,756	0,900			
		873	174,0	-2,078	2,257			
		973	184,7	-2,478	1,902			
Ar		773	181,8	-2,264	1,623			
		873	174,0	-2,101	1,395			
		973	174,0	-3,466	3,603			
Xe		773	197,6	-3,154	3,041			
		873	189,7	-2,869	2,590			
		973	181,8	-2,631	2,221			
		1073	174,0	-2,631	2,221			
		773	197,6	-4,236	4,638			
		873	189,7	-3,783	3,914			
		973	181,8	-3,391	3,335			
		1073	174,0	-3,122	2,870			

a -  $\log K_{\text{dośw.}}$  wyznaczony przez ekstrapolację zależności temperaturowych  $\log K_{\text{dośw.}} = f(T)$



Tabela 36. Korelacje liniowe  $\log K_{\text{dośw.}} = a \frac{NA \delta}{2,303 RT} + p$

Lp	Gaz	T °K	S ó l	$\log K_{\text{dośw.}}$	$\frac{NA}{2,303RT}$ kula	-a	-p	Współczyn- nik kore- lacji r
1	Ar	720	ZnCl <sub>2</sub> a	-1,369	1,078	0,6804	0,6356	-
			NaNO <sub>3</sub> b	-1,28	1,27			
2	N <sub>2</sub>	720	ZnCl <sub>2</sub> a	-1,500	1,206	0,5613	0,8231	-
			NaNO <sub>3</sub> b	-2,29	2,56			
3	He	973	NaF-ZrF <sub>4</sub> d	-1,632	0,726	0,8076	1,0453	-0,978
			NaF-KF-LiF o	-1,854	1,043	±0,1827	±0,1723	
			LiF-BF <sub>2</sub> d	-1,924	1,047			
4	Ne	973	NaF-ZrF <sub>4</sub> d	-1,832	1,126	0,8307	0,8964	-0,997
			NaF-KF-LiF o	-2,221	1,618	±0,0680	±0,1003	
			LiF-BF <sub>2</sub> d	-2,869	2,590			
5	Ar	973	NaF-ZrF <sub>4</sub> d	-2,192	1,796	0,8415	0,6815	-0,9997
			NaF-KF-LiF o	-2,846	2,584	±0,0197	0,0462	
			LiF-BF <sub>2</sub> d	-2,869	2,590			
6	Xe	973	NaF-ZrF <sub>4</sub> d	-2,597	2,315	0,8275	0,6315	-
			LiF-BF <sub>2</sub> d	-3,391	3,335			
7	Wspólna korelacja wyników podanych w pozycji 1 + 6					0,6506 ±0,0814	1,0266 ±0,1582	-0,912
8	CO <sub>2</sub>	720	ZnCl <sub>2</sub> a	-1,160	1,917	0,2983	0,5632	-0,9895
			KBr	-1,69	3,954	±0,0309	±0,1243	
			KCl	-1,87	4,529			
			NaCl	-2,13	5,010			
9	CO <sub>2</sub>	1000	ZnCl <sub>2</sub> a	-0,93	1,294	0,3105	0,5159	-0,996
			KBr	-1,21	2,327	±0,0190	±0,0464	
			KCl	-1,35	2,692			
			NaCl	-1,42	3,080			
10	CO <sub>2</sub>	1200	ZnCl <sub>2</sub> a	-0,81	0,991	0,3130	0,4920	-0,995
			KBr	-0,98	1,628	±0,0219	±0,0386	
			KCl	-1,11	1,918			
			NaCl	-1,20	2,261			
11	CO <sub>2</sub>	1400	ZnCl <sub>2</sub> a	-0,73	0,779	0,2821	0,5090	-0,9836
			KBr	-0,81	1,128	±0,0366	±0,0468	
			KCl	-0,92	1,361			
			NaCl	-0,97	1,672			
12	Wspólna korelacja wyników podanych w pozycji 8 + 11					0,3164 ±0,0075	0,4873 ±0,0194	-0,9961

a - Wyniki własne

b - Wyniki wg Cleavera i Mathera [71]

c - " wg Blandera i współpr. [37]

d - " wg Watsona i współpr. [48]

e - " Bratlanda i współpr. [28]



Wyznaczanie w niniejszej pracy rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku, w zakresie temperatur  $709 \div 778^{\circ}\text{K}$  układają się wokół prostej z podanymi przez Bratlanda i współpr. [28] rozpuszczalnościami dwutlenku węgla w stopionych halogenkach metali alkalicznych niezależnie od temperatury /zakresy temperatur pomiarów są podane w tabeli 31/. Równanie prostej wyznaczonej przy założeniu, że dziura ma kształt kulisty, a jej powierzchnia wynosi  $A = 82,3 \text{ \AA}^2$ , ma następującą postać:

$$\log K_c = /0,316 \pm 0,008/ \frac{NA\sigma}{2,303RT} - /0,49 \pm 0,02/ . \quad /27/$$

Współczynnik korelacji tej prostej jest wysoki / $r=0,996$ /. Przyjęcie cylindrycznego kształtu dziury zmienia jedynie wartość współczynnika nachylenia prostej, natomiast nie wpływa na wartość wyznaczonego członu p.

Wyznaczone w tej pracy rozpuszczalności argonu i azotu w stopionym  $\text{ZnCl}_2$  można w przybliżeniu opisać wspólną zależnością liniową z wyznaczonymi przez Cleavera i Mathera [71] rozpuszczalnościami tych gazów w stopionym  $\text{NaNO}_3$  jak również z wyznaczonymi przez Blandera i współpr. [37] oraz Watsona i współpr. [48] rozpuszczalnościami różnych gazów szlachetnych w różnych stopionych fluorkach i dla różnych temperatur / $T=600 \div 1400^{\circ}\text{K}$ /. Zależność ta, wyznaczona metodą najmniejszych kwadratów ma następującą postać:

$$\log K = /0,647 \pm 0,034/ \frac{NA\sigma}{2,303RT} - /1,096 \pm 0,074/ . \quad /28/$$

Współczynnik korelacji tej zależności liniowej wynosi  $r=0,949$ .

Na wykresie 30 prosta narysowana zgodnie ze wzorem Blandera przechodzi przez początek układu współrzędnych. Współczynnik jej nachylenia jest równy jedności  $a=1/$ . Jak widać, odchylenia punktów doświadczalnych od tej prostej są znaczne. Na ogół obliczone wartości są za wysokie  $/np.$  w przypadku rozpuszczalności helu w stopie fluorku sodu z fluorkiem cyrkonu w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  stosunek  $K_{\text{c dośw.}}/K_{\text{c obl.}} = 0,12/$ . Blander i współpr. [37] tłumaczyli to zawyżenie tym, że powierzchnie rzeczywiste dziur mogą być większe od przyjmowanych do obliczeń powierzchni cząsteczek gazu. Interpretacja taka niezgodna jest jednak z wnioskami wypływającymi z wykresu 30. Według niej, punkty doświadczalne powinny na tym wykresie układać się na liniach prostych o współczynniku nachylenia wyższym od jedności i przechodzących przez początek układu współrzędnych, co w rzeczywistości zachodzi. Z wykresu widać, że przyczyną zawyżenia obliczonych stałych Henry'ego jest brak we wzorze Blandera członu  $p$ . Jednak błędy w obliczonych ze wzoru Blandera stałych Ostwalda wynikające z pominięcia zarówno wielkości  $p$  jak i różnego od jedności współczynnika  $a$  w znacznym stopniu kompensują się. Jak dotychczas nie zwracano na ten fakt uwagi, prawdopodobnie dlatego, że w publikowanych pracach jako jedyne kryterium oceny poprawności wzoru Blandera stosowano tabelaryczne zestawianie stosunku  $K_{\text{c dośw.}}/K_{\text{c obl.}}$ , a nie analizowano przebiegu funkcji  $\log K_{\text{c}} = f/\frac{NA\delta}{2,303RT}$ , jak to przedstawiono w niniejszej

pracy na rys. 30.

Z przedstawionej dyskusji wynika, że nieścisłość wzoru Blandera uwydatnia się bardziej w przypadku wyznaczania na jego podstawie standardowej entropii i entalpii rozpuszczenia gazów, co widać na przytoczonych przykładach rozpuszczenia dwutlenku węgla w stopionych chlorkach.

## 9. UZUPEŁNIENIE WZORU BLANDERA

### 9.1. Wyprowadzenie wzoru

W poprzednim punkcie wykazano, że wbrew istniejącej opinii wzór Blandera jest obarczony znacznymi błędami, jakkolwiek widoczny jest pewien związek pomiędzy wartościami stałych Ostwalda obliczonymi z tego wzoru, a stałymi Ostwalda wyznaczonymi doświadczalnie dla rozpuszczalności gazów w solach stopionych. Można to wyjaśnić w oparciu o pracę Eleya [125] dotyczącą rozpuszczalności gazów w wodzie i cieczach organicznych. Pozwala to jednocześnie na interpretację, stwierdzonych w p. 8, liniowych korelacji

$$\log K_c = a \frac{NA}{2,303RT} + p .$$

Eley [125] we wstępie do artykułu zasygnalizował, że we wzorze Uhliga [84]

$$\ln K_c = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \phi + E}{RT}$$

zamiast energii  $E$  powinna być wprowadzona entalpia swobodna  $G$ . Mimo to wzór ten w takiej postaci nie był dotychczas stosowany do interpretacji wyników rozpuszczalności gazów w solach stopionych.

Ponieważ wzór ten będzie podstawą dalszej dyskusji, jest konieczne ściślej zdefiniowanie wspomnianej powyżej entalpii swobodnej  $G$ , tzn. określenie, do jakiego procesu odnosi się ona, oraz opisanie stanu końcowego i początkowego tego procesu.



Definicja tej entalpii swobodnej wynika z wyprowadzenia wzoru w oparciu o podstawowe założenie Eley'a, że proces rozpuszczenia gazu w cieczy można przedstawić w postaci dwóch fikcyjnych etapów:

a/ utworzenia w cieczy dziury odpowiedniej do pomieszczenia cząsteczki gazu

b/ wejścia cząsteczki gazu do tej dziury utworzonej w cieczy.

Wobec tego standardowe termodynamiczne funkcje stanu dla procesu rozpuszczenia gazu można przedstawić jako sumę ich zmian w obu fikcyjnych etapach:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{dz} + \Delta G_2' \quad /29/$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_{dz} + \Delta H_2' \quad /30/$$

$$\Delta S^0 = \Delta S_{dz} + \Delta S_2' \quad /31/$$

gdzie:  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  i  $\Delta S^0$  są to standardowe entalpia swobodna, entalpia i entropia rozpuszczenia gazu.

Znakiem "dz" oznaczono zmiany odpowiednich funkcji w etapie utworzenia dziur w cieczy /etap a/, a znakiem prim - w etapie następnym /etap b/.

Jeżeli przyjmiemy jako stan standardowy gazu gaz doskonały o stężeniu objętościowym  $C_g^0 = 1 \text{ mol/cm}^3$ , a jako stan standardowy cieczy roztwór gazu w cieczy o własnościach roztworu nieskończenie rozcieńczonego o stężeniu  $C_o^0 = 1 \text{ mol/cm}^3$ , to skrócona izoterma Van't Hoffa przybierze następującą postać:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_o \quad /32/$$

gdzie:  $K_o$  - stała Ostwalda.



Podstawiając równanie /29/ d. / otrzymamy:

$$\ln K_o = \frac{\Delta G_{dz} + \Delta G'_2}{RT} \quad /33/$$

We wzorze /33/  $\Delta G_{dz}$  jest zmianą entalpii swobodnej w procesie utworzenia N dziur w cieczy.

Entalpia swobodna  $\Delta G_{dz}$  równa jest pracy W utworzenia tych dziur:

$$\Delta G_{dz} = W \quad /34/$$

Według Uhliga [84] pracę W można wyrazić następująco:

$$W = NA\delta \quad /35/$$

gdzie: A - powierzchnia cząsteczki gazu,

$\delta$  - napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika.

Z równań /33/, /34/ i /35/ otrzymamy wzór analogiczny do wzoru Uhliga:

$$\ln K_o = \frac{NA\delta + \Delta G'_2}{RT} \quad /36/$$

Jak widać, z wyprowadzenia wzoru /36/,  $\Delta G'_2$  jest zmianą entalpii swobodnej w fikcyjnym procesie przejścia mola gazu z nieskończonej objętości gazu doskonałego o stężeniu objętościowym  $G_g = C_g^o$  do N dziur utworzonych uprzednio w cieczy, przy czym objętość jej jest nieskończona, a roztwór gazu ma własności roztworu nieskończenie rozcieńczonego /brak wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami rozpuszczonego gazu/. Stężenie objętościowe rozpuszczonego gazu wynosi  $C_o = C_o^o$ .

Ścisłe rzecz biorąc, w równaniach /35/ i /36/ w miejsce napięcia powierzchniowego należy podstawić mikronapięcie powierzchniowe  $\delta_{mikro}$  /na powierzchni dziury/, a w miejsce powierzchni cząsteczki gazu powierzchnię dziury  $A_{dz}$ :

$$\ln K_0 = \frac{NA_{dz} \cdot \delta_{mikro} + \Delta G'_2}{RT} \quad /37/$$

Powierzchnia dziury jest równa lub większa od powierzchni cząsteczki gazu

$$\frac{A_{dz}}{A} = d \geq 1 \quad /38/$$

Przyjmijmy, że

$$\delta_{mikro} = f \cdot \delta \quad /39/$$

gdzie współczynnik  $f$ , jest funkcją własności gazu i cieczy.

Podstawiając /38/ i /39/ do /37/ otrzymamy:

$$\ln K_0 = \frac{d \cdot f \cdot NA \delta + \Delta G'_2}{RT} = \frac{t \cdot NA \delta + \Delta G'_2}{RT} \quad /40/$$

$$\text{gdzie: } t = d \cdot f = \frac{A_{dz} \cdot \delta_{mikro}}{A \cdot \delta} \quad /41/$$

Zmianę entalpii swobodnej w etapie b można przedstawić następująco:

$$\Delta G'_2 = \Delta H'_2 - T \Delta S'_2 \quad /42/$$

Z definicji entalpii wynika, że:

$$\Delta H'_2 = \Delta E'_2 - p \Delta V'_2 \quad /43/$$

Przy założeniu, że gaz jest doskonały, zmiana objętości układu w etapie b wynosi

$$V'_2 = \frac{RT}{p} \quad /44/$$

Uwzględniając równania: /42/, /43/ i /44/, wzór /40/ można również przedstawić w następującej postaci:

$$\log K_0 = -t \frac{NA \delta}{2,303RT} - \frac{\Delta E'_2}{2,303RT} + \frac{\Delta S'_2}{2,303 R} + 0,435 \quad /45/$$

Z porównania wyprowadzonego wzoru /45/ ze wzorami Blandera i Uhliga widać, że we wzorze Blandera nie uwzględnione są wielkości

$t$ ,  $\Delta E_2'$ ,  $\Delta S_2'$  i stała 0,435, a we wzorze Uhliga wielkości:  
 $t$ ,  $\Delta S_2'$  i stała 0,435.

## 9.2. Dyskusja

Wyprowadzone w poprzednim punkcie równanie /40/

$$\log K_c = -t \frac{NA\sigma}{2,303RT} - \frac{\Delta G_2'}{2,303RT}$$

opisujące rozpuszczalność gazu w cieczy ma podobną postać do empirycznego równania /26/

$$\log K_c = a \frac{NA\sigma}{2,303RT} + p$$

opisującego zależności logarytmu stałej Ostwalda od napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika, temperatury i rozmiarów cząsteczki gazu dla rozpuszczalności gazów w różnych ciekach stopionych /wartości  $a$  i  $p$  są zestawione w tabeli 33/. Współczynniki korelacji zależności empirycznych opisanych dla poszczególnych gazów równaniem /26/ są zadowalające / $r > 0,9$ /. Zależności te nie są więc przypadkowe. Dla stałej temperatury zależności te są zgodne z równaniem typu

$$\log K_c = a' + b \quad \text{dla } T = \text{const.} \quad /46/$$

gdzie  $a'$  i  $b$  - stałe charakterystyczne dla danego gazu.

Zależności tego typu są spełniane również w przypadku rozpuszczalności fizycznej gazów w cieczach niejonowych, takich, jak ciecze organiczne i woda [84, 124] .

Równanie /40/ jest zgodne z równaniem /26/ przy założeniu, że współczynnik  $t$  oraz zmiana entalpii swobodnej  $\Delta G_2'$  są jednakowe w przypadku rozpuszczalności tego samego gazu w

różnych solach stopionych w tej samej temperaturze. Przy tym założeniu równania /40/ i /26/ są tożsamościowe i z porównania ich wynikają następujące zależności:

$$a = -t$$

$$p = - \frac{\Delta G'_2}{2,303RT} \quad \text{dla } T = \text{const.} \quad /47/$$

Na podstawie wartości  $a$  i  $p$  oraz równań /47/ można wyznaczyć wartości  $t$  i  $\Delta G'_2$  dla poszczególnych układów. Jeśli słuszne są założenia przyjęte przy wyprowadzeniu równań /40/ i /47/, to wartości  $t$  i  $\Delta G'_2$  można również wyznaczyć na podstawie wartości standardowych entalpii i entropii rozpuszczenia, co będzie przedstawione poniżej. Obliczenia takie zostaną przeprowadzone na przykładzie badanej w tej pracy rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku oraz badanych przez Bratlanda i współpr. [28] rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionych halogenkach /KBr, KCl i NaCl/. W przypadku wyznaczonych w tej pracy rozpuszczalności argonu i azotu w  $ZnCl_2$  obliczeń takich nie można przeprowadzić ze względu na brak zależności temperaturowych rozpuszczalności gazu.

W przypadku układów: dwutlenek węgla - stopiony halogenek / $ZnCl_2$ , KBr, KCl i NaCl/ wartości  $a$  i  $p$  są w granicach błędów niezależne od temperatury /tabela 36/.

Wartości  $a$  i  $p$  wyznaczone przy założeniu niezależności ich od temperatury są następujące /tabela 36/:

$$a = 0,316 \pm 0,008 \quad \text{oraz} \quad p = -0,49 \pm 0,02 \quad \text{dla } T = 720 + 1400 \text{ } ^\circ\text{K.}$$
$$t = -a = 0,316 \pm 0,008 \quad \text{dla } T = 720 + 1400 \text{ } ^\circ\text{K} \quad /48/$$

Podstawiając wyznaczoną wartość  $p$  do równania /47/ można obliczyć zmianę entalpii swobodnej  $\Delta G'_2$  w fikcyjnym procesie wejścia

mola gazu do utworzonych dziur w cieczy:

$$\Delta G'_2 = -2,303RT / p \pm \Delta p / = /2,24 \pm 0,10/10^{-3}T; [\text{koal/mol}] \quad /49/$$

Jeśli jednakowe są wartości  $\Delta G'_2$  dla procesu rozpuszczenia  $\text{CO}_2$  w różnych halogenkach niezależnie od temperatury, to muszą być również jednakowe wartości  $\Delta S'_2$  i  $\Delta H'_2$ , gdyż:

$$\Delta S'_2 = - \frac{d / \Delta G'_2 /}{dT} \quad /50/$$

$$\text{oraz } \Delta H'_2 = \Delta G'_2 + T \Delta S'_2 = \Delta G'_2 - T \frac{d / \Delta G'_2 /}{dT} \quad /51/$$

Podstawiając zależność /49/ do równania /50/ otrzymamy:

$$\Delta S'_2 = - \frac{d / 2,38 \cdot 10^{-3} \cdot T /}{dT} = - /2,24 \pm 0,10/ \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad /52/$$

Z podstawienia powyższej wartości  $\Delta S'_2$  oraz równania /49/ do równania /51/ wynika, że entalpia  $\Delta H'_2$  równa jest zeru:

$$\Delta H'_2 = /0 \pm 0,23/ \text{ koal/mol} \quad /53/$$

Ponieważ standardowe entropie rozpuszczenia gazu odnoszono do temperatury  $1150^\circ\text{K}$  /tabela 34/, więc do tej temperatury będą odnoszone dalsze obliczenia.

Zgodnie z równaniem /49/ zmiana entalpii swobodnej  $\Delta G'_2$  w tej temperaturze wynosi:

$$\Delta G'_2 = /2,58 \pm 0,12/ \text{ koal/mol}$$

Przyjmując, zgodnie z wnioskami wpływającymi z wykresu 30., stałość współczynnika  $t$  oraz niezależność rozmiaru osąteczki gazu od temperatury, można na podstawie równania /26/ wyznaczyć wartości zmiany entropii i entalpii w procesie tworzenia  $N$  dziur w cieczy.



Biorąc pod uwagę liniową zależność napięcia powierzchniowego rozpatrywanych stopionych halogenków /tabela 30/ od temperatury  $\sigma = B - CT$ , otrzymamy następujące zależności:

$$\Delta S_{dz} = - \frac{d / \Delta G_{dz} /}{dT} = -t NA \frac{d\sigma}{dT} = t NAC \quad /54/$$

$$\Delta H_{dz} = \Delta G_{dz} - T \Delta S_{dz} = t NA\sigma + t NAC = t NAB \quad /55/$$

Z uzyskanych zależności /54/ i /55/ wynika, że przy założeniu stałości  $t$  i  $A$  zmiana entropii w procesie tworzenia  $N$  dziur w cieczy  $[\Delta S_{dz}]$  w przypadku rozpuszczenia określonego gazu w różnych solach stopionych powinna być proporcjonalna do stałej  $C$ , a zmiana entalpii  $\Delta H_{dz}$  do stałej  $B$ .

Przez podstawienie równania /54/ do /31/ oraz równania /55/ do /30/ można następująco wyrazić standardową entalpię i entropię rozpuszczania tego samego gazu w różnych solach stopionych:

$$\Delta S^{\circ} = t NAC + \Delta S'_2 \quad /56/$$

$$\Delta H^{\circ} = t NAB + \Delta H'_2 \quad /57/$$

Jeśli słuszne są przyjęte uprzednio założenia, równania /56/ i /57/ powinny przedstawiać zależności liniowe o współczynniku nachylenia równym  $tNA$ . Z równań tych można wyznaczyć wartości współczynnika  $t$  oraz wartości  $\Delta S'_2$  i  $\Delta H'_2$  w przypadku rozpuszczania określonego gazu w różnych solach stopionych. Wykresy zależności /56/ i /57/ w przypadku rozpuszczania dwutlenku węgla w różnych stopionych halogenkach przedstawiono w punkcie <sup>a</sup> /rys.28 i 29/. Równania tych prostych wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów są następujące:

$$\Delta S^{\circ} = /23,0 \pm 7,5/ C - /2,77 \pm 0,48/ \quad /58/$$

$$\Delta H^{\circ} = /0,0306 \pm 0,0057/ B - /0,61 \pm 0,89/ \quad /59/$$

Podane w nawiasach błędy są błędami standardowymi, obliczonymi na podstawie odchyłek punktów doświadczalnych od prostej najmniejszych kwadratów. Współczynnik korelacji zależności /59/ wynosi  $r = 0,967$ . Nie podano współczynnika korelacji zależności /58/, gdyż wartości stałych C dla rozpatrywanych soli są rozłożone nierównomiernie. Porównanie zależności /58/ z wyprowadzonym równaniem /56/ umożliwia wyznaczenie współczynnika  $t$  w inny sposób niż z równania /47/ oraz wartości  $\Delta H'_2$ :

$$\Delta H'_2 = - /0,61 \pm 0,89/ \text{ kcal/mol}$$

oraz

$$t_{NA} = /0,0306 \pm 0,0057/ \frac{\text{kcal} \cdot \text{cm}}{\text{mol} \cdot \text{dyna}} = /1,28 \pm 0,24/ \cdot 10^{25} \frac{\text{Å}^2}{\text{mol}} \quad /60/$$

Przyjmując za Bratlandem i współpr. [28], jak poprzednio przy wyznaczeniu współczynnika  $t$  na podstawie wykresu 30/, że cząsteczka  $\text{CO}_2$  jest kulą o powierzchni  $A = 82,3\text{Å}^2$ , z równania /60/ wynika  $t = \frac{1,28 \cdot 10^{25}}{NA} = 0,25 \pm 0,05$ .

Analogicznie z równań /58/ i /56/ wynika, że

$$t_{NA} = /23,0 \pm 7,5/ \frac{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{dyna} \cdot \text{cm}^{-1}} = /0,96 \pm 0,31/ \cdot 10^{25} \frac{\text{Å}^2}{\text{mol}} \quad /61/$$

oraz

$$\Delta S'_2 = -/2,77 \pm 0,48/ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$$

Obliczona z równania /56/ wartość  $t$ , jeśli  $A = 82,3\text{Å}^2$ , wynosi  $t = 0,19 \pm 0,06$ .

Na podstawie wyznaczonych z równań /51/ i /52/ wartości  $\Delta S'_2$  i  $\Delta H'_2$  można również obliczyć zmianę entalpii swobodnej  $\Delta G'_2$  związaną z wejściem mola gazu do wytworzonych dziur w cieczy wg równania /42/:

$$\Delta G'_2 = \Delta H'_2 - T \Delta S'_2$$

Jeśli  $T = 1150 \text{ }^\circ\text{K}$ , to

$$\Delta G'_2 = -0,612 - [1150/-2,77] \cdot 10^{-3} = /2,57 \pm 1,5/\text{kcal/mol}$$

Uzyskane różnymi sposobami wartości  $t$ ,  $\Delta H'_2$  i  $\Delta G'_2$  zestawiono w tabeli 37.

Tabela 37

$\Delta G'_2$ [kcal/mol]	$\Delta H'_2$ [kcal/mol]	$\Delta S'_2$ [cal/mol·°K]	$t$ bezwym.	Sposób wyznaczenia /numer równania/ a
$2,58 \pm 0,12$			$0,31 \pm 0,01$	$\log K_0 = -t \frac{\Delta H'_2}{2,303RT} - \frac{\Delta S'_2}{2,303RT}$ /40/
	$-0,6 \pm 0,9$		$0,25 \pm 0,05$	$\Delta H^\circ = t \text{ NAB} + \Delta H'_2$ /57/
		$-2,77 \pm 0,48$	$0,19 \pm 0,06$	$\Delta S^\circ = t \text{ NAC} + \Delta S'_2$ /56/
$2,57 \pm 1,5$				$\Delta G'_2 = \Delta H'_2 - T \Delta S'_2$ /42/
		$-2,24 \pm 0,70$		$\Delta S'_2 = - \frac{d(\Delta G'_2)}{dT}$ /50/
	$0,0 \pm 0,2$			$\Delta H'_2 = \Delta G'_2 - T \frac{d(\Delta G'_2)}{dT}$ /51/

a - W kolumnie tej podano numery równań, na których podstawie wyznaczono wielkości podane w odpowiednim wierszu tej tabeli

- Powyższa dyskusja oparta jest na następujących założeniach
- a/ cząsteczki gazu wytwarzają w procesie rozpuszczenia własne dziury w cieczy;
  - b/ wartości współczynnika  $t$  oraz zmiany entalpii swobodnej  $\Delta G'_2$  w fikcyjnym procesie wejścia cząsteczek gazu do utworzonych dziur w cieczy są jednakowe w przypadku rozpuszczalności fizycznej tego samego gazu w różnych solach stopionych słabo oddziałujących z tym gazem;
  - c/ współczynnik  $t$  nie zależy od temperatury.

Słuszność tych założeń potwierdzają omówione poprzednio następujące prawidłowości doświadczalne, uzyskane na podstawie zarówno wyników literaturowych rozpuszczalności gazów w cieczach jak i własnych:

1. Istnienie liniowych zależności  $\log K_0 = f/\sigma$  w przypadku rozpuszczalności tego samego gazu w różnych solach stopionych /tabela 32 i tabela 36/ podobnie jak w innych rozpuszczalnikach.
2. Istnienie liniowej zależności  $\log K_0 = f / \frac{NA\sigma}{2,303RT}$  /równanie 27 w przypadku rozpuszczalności dwutlenku węgla w różnych solach stopionych i w różnych temperaturach /czyli dla różnych  $\sigma$  i  $T$ /
3. Istnienie dosyć dobrej liniowej zależności  $\log K_0 = f / \frac{NA\sigma}{2,303RT}$  w przypadku rozpuszczalności różnych gazów szlachetnych i azotu w różnych solach stopionych i w różnych temperaturach /równanie 28/, czyli przy zmienności trzech parametrów / $A$ ,  $\sigma$  i  $T$ /.
4. Istnienie liniowej korelacji standardowej entalpii  $\Delta H^0$  rozpuszczenia dwutlenku węgla w różnych stopionych chlorkach od stałej  $B$  /równanie 54/.
5. Wzrost standardowej entropii rozpuszczenia  $\Delta S^0$  dwutlenku węgla w stopionych chlorkach wraz ze wzrostem stałej  $C$  /równanie 58/.
6. Dość dobra zgodność, wyznaczonych przy tych założeniach różnymi sposobami, wartości liczbowych zmiany entalpii swobodnej, współczynnika  $t$ , zmiany entalpii  $\Delta H'_2$  i entropii  $\Delta S'_2$  /tabela 35/, jeśli wziąć pod uwagę znaczne błędy doświadczalne wyznaczenia  $\Delta H^0$  (dochozące do  $\pm 0,5$  kcal/mol) i  $\Delta S^0$  [dochozące do  $\pm 0,8$  cal/mol  $^0K$ ].



Powyższe fakty przemawiają jednocześnie za poprawnością /w granicach tych dużych błędów/ wyznaczonych wartości  $\Delta G'_2$ ,  $t$ ,  $\Delta H'_2$  i  $\Delta S'_2$  dla  $\text{CO}_2$  w stopionych chlorkach oraz wartości  $t$  dla gazów szlachetnych w stopionych fluorkach.

Byłoby interesujące sprawdzenie powyższych prawidłowości na podstawie większej liczby danych doświadczalnych, np. w przypadku rozpuszczalności dwutlenku węgla w wielu innych nie badanych dotychczas stopionych chlorkach, jak również w przypadku rozpuszczalności gazów w cieczach niejonowych. Prawidłowości te mogą być przydatne w dalszym rozwoju teorii rozpuszczalności gazów w solach stopionych.

Z porównania wzoru /45/ ze wzorem Blandera wynika, że w tym ostatnim nie uwzględnione są następujące wyrażenia:  $t$ ,  $\Delta E'_2$ ,  $\Delta S'_2$  oraz stała 0,435 związana z pracą zmiany objętości układu w procesie rozpuszczania mola gazu. Wpływ poszczególnych wyrażień na standardową entalpię swobodną rozpuszczania gazu przedstawia następujące równanie uzyskane przez podstawienie równania /40/ do równania /32/:

$$\Delta G^{\circ} = tNA\delta + \Delta E'_2 - RT - T\Delta S'_2 \quad /62/$$

W tabeli /38/ przedstawiono udział poszczególnych członów tego wzoru dla układu: dwutlenek węgla - stopiony chlorek sodu, i temperatury  $T = 1150^{\circ}\text{K}$ . W obliczeniach przyjęto średnie arytmetyczne wartości  $\Delta H'_2$  i  $\Delta S'_2$  z wartości podanych w tabeli 37 / $\Delta H'_2 = -0,3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ ,  $\Delta S'_2 = -2,50 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^{\circ}\text{K}}$ / oraz wartość  $t$  wyznaczoną na podstawie równania 40 / $t=0,31$ /.



Tabela 38

Udziały  $t$ ,  $\Delta E_2'$ ,  $\Delta S_2'$  i  $RT$  w  $\Delta G^0$  dla układu  $\text{CO}_2\text{-NaCl}$   
w  $T = 1150^\circ\text{K}$ ;  $\Delta G^0 = tNA\delta + \Delta E_2' - RT - T \Delta S_2'$  /62/

NA $\delta$	tNA $\delta$	$\Delta E_2'$	$-T\Delta S_2'$	$-RT$	$\Delta G^0$ wzór 62 kcal/mol	<sup>a</sup> $\Delta G^0$ /dośw./ kcal/mol
12,83	4,02	1,99	2,86	-2,29	6,58	6,64

a - wartość obliczona na podstawie wyznaczonej przez Bratlanda i współpr. [28] zależności:  $\log K_p = -5,12 - 1280/T$ .

Tabela 39

Wpływ pomijanych członów we wzorze Blandera na wartość obliczonej stałej Ostwalda w przypadku rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w stopionym NaCl w temperaturze  $1150^\circ\text{K}$

Lp.	<sup>a</sup> Sposób obliczenia $K_c/\text{obl.}/$	Wartość $K_c/\text{obl.}/$	$\frac{K_c/\text{obl.}/}{K_c/\text{Bl.}/}$
1.	$K_c/\text{Bl.}/ = \exp\left[-\frac{NA\delta}{RT}\right]$	$3,67 \cdot 10^{-3}$	1,00
2.	$K_c = \exp\left[-t \frac{NA\delta}{RT}\right]$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	47,06
3.	$K_c = \exp\left[-\frac{NA\delta + RT}{RT}\right]$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,72
4.	$K_c = \exp\left[-t \frac{NA\delta + RT}{RT}\right]$	$4,70 \cdot 10^{-1}$	128,00
5.	$K_c = \exp\left[\frac{-NA\delta - \Delta E_2'}{RT}\right]$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	0,43
6.	$K_c = \exp\left[\frac{-NA\delta + T\Delta S_2'}{RT}\right]$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	0,30
7.	$K_c = \exp\left[\frac{-NA\delta - \Delta E_2' + T\Delta S_2'}{RT}\right]$	$4,57 \cdot 10^{-4}$	0,125
8.	$K_c = \exp\left[\frac{-tNA\delta - \Delta E_2' + RT + T\Delta S_2'}{RT}\right]$	$5,90 \cdot 10^{-2}$	16,1

a - przyjęto następujące dane do obliczeń  $K_c$ :  $A = 82,3 \text{ A}^{02}$  /powierzchnia dziury kulistej wg tabeli 5/;  $t = 0,3$ .

b - wartość  $K_c$  wyznaczona doświadczalnie przez Bratlanda i współpr. [28]  
 $K_c = 5,6 \cdot 10^{-2}$

Obliczona z równania /62/ wartość  $\Delta G^0 = 6,58$  kcal/mol zgodna jest w granicach błędów doświadczalnych z wartością  $\Delta G_{\text{dośw.}}^0$ , obliczoną na podstawie wyznaczonej doświadczalnie przez Bratlanda stałej Henry'ego. Mianowicie:

$$\Delta G_{\text{dośw.}}^0 = -RT \ln K_c = -RT / \ln K_p + \ln R' T / = 6,64 \text{ kcal/mol.}$$

Z tabeli 38 widać, że wyrażenia nie uwzględniane we wzorze Blandera są tego samego rzędu, co wyznaczona doświadczalnie wartość  $\Delta G^0$ .

Nieuwzględnienie tych wyrażen prowadzi do znacznych błędów obliczania stałych Ostwalda, ze względu na ich wykładniczą zależność od wartości  $\Delta G^0$ . W tabeli 39 zestawiono stałe Ostwalda obliczone z uwzględnieniem we wzorze /37/ poszczególnych wyrażen różniących ten wzór od wzoru Blandera w przypadku rozpuszczenia dwutlenku węgla w stopionym NaCl w temperaturze 1150°K. Jak widać, największy błąd związany jest z pominięciem we wzorze Blandera współczynnika t. Stałe Ostwalda obliczone ze wzoru Blandera mogłyby być z tego powodu zaniżone około 50-krotnie. Drugim co do wielkości błędem jest pominięcie entropii  $\Delta S_2'$  powodujące około 5-krotne zawyżenie stałej Ostwalda obliczonej ze wzoru Blandera / $K_{\text{Ost.}} /$ . Pominięcie łączne wyrażen t i RT powoduje 128-krotne jej zniżenie.

Stała Ostwalda obliczona ze wzoru /45/, czyli z uwzględnieniem wszystkich wyrażen pomijanych we wzorze Blandera, jest około 16-krotnie wyższa od stałej  $K_{\text{Ost.}} /$ . Widoczna jest więc znaczna kompensacja błędów związanych z nieuwzględnianiem we wzorze Blandera t,  $\Delta E_2'$ ,  $\Delta S_2'$  i stałej 0,435.

Podobna kompensacja błędów związanych z pominięciem t oraz  $\Delta G_2'$  występuje również przy rozpuszczeniu gazów szlachetnych i e w różnych solach stopionych jak to wynika z analizy wyk.

Powyższa dyskusja wyjaśnia stosunkowo dobrą zgodność stałych Ostwalda obliczonych ze wzoru Blandera ze stałymi doświadczalnymi, mimo że we wzorze tym pominięto kilka istotnych wyrażen.

Z równania 47 /a = -t/ oraz tabeli 36 wynika, że współczynnik t jest wielkością stałą charakterystyczną dla danego gazu, niezależną od rodzaju soli. Według definicji, współczynnik t /wzór 41/ jest iloczynem współczynników d i f

$$t = d \cdot f = \frac{\delta_{\text{mikro}}}{\delta} \cdot \frac{A_{dz}}{A}$$

Wydaje się mało prawdopodobne, aby współczynniki d i f zmieniały się w ten sposób /dla danego gazu w zależności od rodzaju rozpuszczalnika/, że zmiany d byłyby odwrotnie proporcjonalne do zmian f. Wobec stałości t bardziej prawdopodobne jest, że d i f są również wielkościami stałymi charakterystycznymi dla danego gazu i niezależnymi od rodzaju soli stopionej /dla rozpatrywanych układów zestawionych w tabeli 36/.

Wartość współczynników nachylenia prostych przedstawionych na rys.30, a zatem i wartość odpowiednich współczynników t zależy od rozmiarów powierzchni cząsteczki przyjętych w obliczeniach wyrażenia  $\frac{NA\sigma}{2,303RT}$ . Mianowicie, wartość wyznaczonego współczynnika t jest odwrotnie proporcjonalna do wartości powierzchni A przyjętej do obliczeń. Współczynniki t wyznaczone dla: He, Ne, Ar, Xe, N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>, przy przyjęciu promieni cząsteczkowych podanych w tabeli 5, są mniejsze od jedności /t=0,3÷0,8/. Promienie te przyjmowane były do obliczeń stałych Ostwalda ze wzoru Blandera przez Blandera i współpr. [37], Watsona i współpr. [48], Bratlanda i współpr. [28], Fielda i współpr. [74], Cleavera i



Mathera [75] oraz Fannioia'ę i Zambonina [76]. Jeżeli promienie te uznać za prawidłowe to z faktu, że uzyskane na ich podstawie wartości  $t$  są mniejsze od jedności, wynikałoby, że mikronapięcie powierzchniowe jest mniejsze od napięcia powierzchniowego wyznaczonego doświadczalnie. Widać to bezpośrednio z następującej nierówności:

$$\delta_{\text{mikro}} \leq t \cdot \delta \quad /63/$$

uzyskanej z zależności /38/ i /39/.

W wyprowadzeniu wzorów /11/ i /12/ Blander i współpr. [37] i Uhlig [84] przyjmowali, że mikronapięcie powierzchniowe równe jest napięciu powierzchniowemu /  $\delta_{\text{mikro}} = \delta$  / oraz że powierzchnia dziury równa jest powierzchni cząsteczki gazu. Jest to równoznaczne z przyjęciem wartości  $t = 1$ . Na podstawie wypro- wadzonego przy tym założeniu wzoru Uhlig wyznaczał z nachyle- nia prostych, w układzie współrzędnych  $\log K_0$  i  $\delta$ , promienie cząsteczkowe: He, Ne, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, w przypadku rozpuszczenia tych gazów w różnych rozpuszczalnikach organicz- nych i w wodzie. Wyznaczone w ten sposób promienie porównywal- ne były z promieniami cząsteczkowymi określonymi innymi meto- dami. W niniejszej pracy stwierdzono, że podobna sytuacja wy- stępuje w przypadku rozpuszczenia gazów w solach stopionych, tzn. że promienie wyznaczone na podstawie wykresu 30, przy za- łożeniu  $t=1$ , są porównywalne z promieniami cząsteczkowymi wyz- naczonymi innymi metodami. Ilustruje to tabela 40. W kolumnie 3 podano promienie cząsteczkowe gazów wyznaczone z rozpuszczal- ności gazów w solach stopionych przy przyjęciu  $t=1$ .

Łatwo wykazać, że promienie te / $r_{t=1}$ / można obliczyć ze wzoru:

$$r_{t=1} = r \sqrt{t} \quad /64/$$

Tabela 40.

Promienie cząsteczkowe gazów wyznaczone różnymi metodami, Å<sup>0</sup>

gaz	Wg tabeli 5 r	x Z rozpuszczalności w so- lach stop. $r_{t=1}$	xx Z drugiego współcz.	xxx Ze stałej Van der Waals' a b
He	1,22	1,10	1,31	1,23
Ne	1,52	1,38	1,39	1,19
Ar	1,92	1,76	1,70	1,47
Xe	2,18	1,98	2,05	
N <sub>2</sub>	2,05	1,52	1,85	1,57
CO <sub>2</sub>	2,56	1,43	2,03	1,62

x - Promień ten obliczono z zależności:  $r_{t=1} = r \sqrt{t}$  gdzie: r - promień cząsteczkowy gazu przyjęty przy wyznaczaniu współczynnika t /kolumna 2/.

xx - Wartości współczynników t =-a, wyznaczone na podstawie wykresu 30 dla poszczególnych gazów, są następujące:

gaz	He	Ne	Ar	Xe	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
t	0,81	0,83	0,84	0,83	0,56	0,31

- Promienie stosowane przez Pierrotiego [126] do obliczeń rozpuszczalności gazów w cieczach niepolarnych wg modelu twardej kuli

xxx - Wg "Tables Physical ....." [127]



gdzie  $r$  oznacza promień cząsteczkowy przyjęty przy wyznaczaniu współczynnika  $t$ .

Z porównania promieni cząsteczkowych gazów szlachetnych i azotu /tabela 40/ wynika, że niższe od jedności wartości współczynnika  $t$  mogą być spowodowane przyjęciem za wysokich wartości promieni cząsteczkowych przy wyznaczaniu tego współczynnika  $t$  na podstawie wykresu 30.

Na podstawie powyższej dyskusji wyprowadzonego wzoru /40/ oraz wykresu 30 można przypuszczać, że wyższa rozpuszczalność w chlorku cynku  $\text{CO}_2$  od rozpuszczalności  $\text{Ar}$  i  $\text{N}_2$  związana jest z niższą wartością entalpii swobodnej  $\Delta G'_2$  oraz niższą wartością współczynnika  $t$ . Niższa wartość  $\Delta G'_2$  może być spowodowana niższą wartością energii oddziaływań  $\Delta E'_2$  w przypadku łatwiej polaryzowalnej cząsteczki  $\text{CO}_2$  niż w przypadku  $\text{Ar}$  lub  $\text{N}_2$ . Stosunkowo niskie wartości współczynnika  $t$  / $t=0,3$ / mogą w pewnym stopniu wynikać z przyjęcia zbyt wysokiej wartości promienia cząsteczkowego  $\text{CO}_2$ . Dla porównania /tabela 40/ promień cząsteczkowy  $\text{CO}_2$  wyznaczony ze stałej Van der Waals'a wynosi 1,62 Å.

Fakt, że wyznaczone na podstawie wzoru 40 wartości promieni atomowych gazów szlachetnych zbliżone są do promieni atomowych wyznaczonych innymi metodami, zarówno w przypadku soli stopionych jak i rozpuszczalników organicznych, jest dodatkową przesłanką przemawiającą za słusnością przyjętego modelu rozpuszczania gazów w solach stopionych. Model ten zakłada, że cząsteczki rozpuszczonego gazu wytwarzają w cieczy własne dziury. Przemawia to przeciwko modelowi przyjmującemu, że cząsteczki rozpuszczonego gazu lokują się w dziurach strukturalnych soli stopionych.

## 10. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

### 10.1. Podsumowanie wyników

1. Skonstruowano aparaturę pozwalającą na bezpośredni pomiar objętości rozpuszczonego lub zdesorbowanego gazu z próbki soli stopionej. Możliwy jest pomiar kinetyki procesu i mieszanie próbki soli. Zaletą aparatury jest jej uniwersalność i prostota konstrukcji. Pozwala ona na pomiar rozpuszczalności w temperaturach  $\leq 500^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniami  $\leq 1$  atm z wysoką, w porównaniu z dotychczasowymi metodami absorpcyjnymi, dokładnością. W trzech niezależnych seriach doświadczeń uzyskano następującą powtarzalność stałej Henry'ego rozpuszczalności argonu w stopionym chlorku cynku w temperaturze  $720^{\circ}\text{K}$ .

$$/4,08 \pm 0,20/ \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{N}/\text{m}^2},$$

$$/4,05 \pm 0,04/ \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{N}/\text{m}^2},$$

$$/4,05 \pm 0,10/ \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{N}/\text{m}^2}.$$

Podane powyżej błędy standardowe określono na podstawie odchyłek 4+6 punktów od prostej najmniejszych kwadratów, z której wyznaczono stałe Henry'ego /tabela 28 na str.83/. Przez powiększenie rozmiaru ampulki możliwe jest podwyższanie dokładności pomiaru, ewentualnie zmienianie zakresu pomiarowego rozpuszczalności gazu.

2. Skonstruowana aparatura może również znaleźć zastosowanie do pomiarów kinetyki reakcji chemicznych, przebiegających z udziałem reagentów gazowych oraz do pomiaru współczynnika dyfuzji gazu

w ciałach stałych, np. do pomiaru współczynnika dyfuzji helu w szkle w wysokich temperaturach.

3. Opracowano metodykę pomiarów rozpuszczalności dwutlenku węgla, azotu i argonu w stopionym chlorku cynku i jego stopach z chlorkami metali alkalicznych w temperaturach do 500 °C i pod ciśnieniem  $\leq 1$  atm. Zależności ciśnieniowe w rozpuszczalności badano na tej samej próbce soli, przy czym w części doświadczeń równowagę osiągnano przez absorpcję, a w części - przez desorpcję gazu. Taki sposób prowadzenia pomiarów dostarcza dodatkowego potwierdzenia osiągnięcia równowagi termodynamicznej rozpuszczalności gazu.

4. Wyznaczono zależność temperaturową rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionym chlorku cynku w zakresie temperatur 709 + 778°K i w zakresie ciśnień 0,1 ÷ 1 atm. Opisano ją równaniem /18/:

$$\log K = -/299 \pm 120/ \frac{1}{T} - /8,778 \pm 0,164/,$$

gdzie K - stała Henry'ego;  $K = \frac{x}{p} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mol.N/m}^2} \right]$

T - temperatura; [°K]

5. Wyznaczono stałe Henry'ego rozpuszczalności azotu i argonu w stopionym chlorku cynku w temperaturze 720 °K w zakresie ciśnień  $p=0,1 + 1$  atm. Wynoszą one odpowiednio:

$$K_{N_2} = /2,91 \pm 0,02/ \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{mol.N/m}^2}$$

$$K_{Ar} = /4,06 \pm 0,06/ \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{mol.N/m}^2}$$

6. Na podstawie zależności /18/ wyznaczono entalpię rozpuszczenia  $\Delta H^0$  oraz standardową entropię rozpuszczenia  $\Delta S^0$ , odniesioną do stężeń molowych gazu w gazie gazowej i w fazie ciekłej równych jednośoi; wynoszą one odpowiednio:

$$\Delta H^0 = /1,37 \pm 0,55/ \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta S^0 = /-3,41 \pm 0,76/ \text{ cal/mol}^0\text{K; } T = 720 \text{ }^0\text{K}$$

7. Istnienie liniowej zależności o wysokim współczynniku korelacji / $r=0,996$ / opisaną równaniem /27/ i przedstawionej na rys.30, określonej na podstawie własnych wyników rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w  $\text{ZnCl}_2$  oraz wyników Bratlanda i współpr. [28] / $\text{CO}_2$  w  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ / potwierdza poprawność tych wyników.

## 10.2. W n i o s k i

1. Wszystkie badane gazy rozpuszczają się w stopionym chlorku cynku bez dysocjacji i bez reakcji chemicznej z tą solą.

2. Stwierdzono, że wyznaczone w tej pracy rozpuszczalności  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{Ar}$  w  $\text{ZnCl}_2$  oraz podane przez innych autorów rozpuszczalności  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$  i  $\text{Xe}$  w różnych solach stopionych i różnych temperaturach spełniają zależność /26/:

$$\log K_0 = -a \frac{NA\sigma}{2,303RT} - p$$

gdzie  $a$  i  $p$  są stałymi charakterystycznymi dla danego gazu. Stała  $p$  zależy również nieznacznie od temperatury. Wartości stałych  $a$  i  $p$  dla różnych układów zestawiono w tabeli 36.

3. Podane w literaturze, jak i wyznaczone w tej pracy rozpuszczalności różnych gazów szlachetnych i azotu w różnych stopionych fluorkach oraz w stopionym azotanie sodu i chlorku



oynku /układy podane w tabeli 35/ oraz w różnych temperaturach można opisać wspólnym wzorem /28/:

$$\log K_0 = -/0,647 \pm 0,034/ \frac{NA \sigma}{2,303RT} -/1,096 \pm 0,074/;$$

$$T = 600 \pm 1400 \text{ } ^\circ\text{K}$$

przy czym współczynnik korelacji tej liniowej zależności  $r = 0,95$ .

4. Stwierdzenie istnienia powyższych zależności może być przydatne do określenia rozpuszczalności gazów w solach stopionych, jeśli znane są rozpuszczalności tych gazów w kilku podobnych solach stopionych.

5. Podobieństwo wyprowadzonego równania /40/ do równania empirycznego /26/ jak również dość dobra zgodność wartości  $\Delta G_2$ ,  $\Delta H_2'$ ,  $\Delta S_2'$  i  $t$  /tabela 37/ wyznaczonych na podstawie tego wzoru z różnymi zależnościami /rys.28,29,30/:

$$\Delta H^0 = f /B/; \Delta S^0 = f /C/; \log K_0 = f \frac{NA \sigma}{2,303RT}$$

oraz fakt, że wyznaczone na podstawie wzoru /40/ wartości promieni cząsteczkowych są porównywalne z promieniami wyznaczonymi innymi metodami, potwierdza następujące założenia:

a. Cząsteczki rozpuszczonego gazu wytwarzają własne dziury w cieczy. Tym samym w przypadku rozpuszczalności gazów szlachetnych, azotu i dwutlenku węgla w stopionych fluorkach, halogenach i azotanie sodu /tabela 35/ nie zachodzi rozpuszczalność gazu polegająca na lokowaniu się jego cząsteczek w istniejących w tych solach stopionych przestrzeniach strukturalnych.



- b. Współczynnik  $t = \frac{\delta_{\text{mikro}}}{\delta} \cdot \frac{A_{\text{dz}}}{A}$  jest wielkością stałą charakterystyczną dla danego gazu i w przybliżeniu niezależną od temperatury.
- c. Zmiana entalpii swobodnej  $\Delta G_2'$  w fikcyjnym procesie wejścia mola gazu do utworzonych dziur w cieczy jest w granicach błędów niezależna od rodzaju soli w przypadku rozpuszczalności fizycznej gazów szlachetnych, azotu i dwutlenku węgla w różnych stopionych solach /podanych w tabeli 35/.

6. Stwierdzono, że wartość logarytmu stałej Ostwalda rozpuszczalności tego samego gazu obojętnego /gazy szlachetne,  $N_2$ ,  $CO_2$ / w różnych cieczach jonowych, podobnie jak w przypadkach rozpuszczalności tego samego gazu w różnych cieczach niejonowych /ciecze organiczne, woda/, maleje liniowo wraz ze wzrostem napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika. Znaczne różnice w strukturze <sup>tych</sup> cieczy nie wpływają więc na zmianę mechanizmu rozpuszczania się w nich gazu. Wpływ struktury cieczy na rozpuszczalność gazu zaznacza się jedynie wpływem na napięcie powierzchniowe tych cieczy. Wniosek ten zgodny jest również z faktem, że wspólna zależność liniowa  $\log K_0 = f / \delta /$  spełniona jest w przypadku rozpuszczalności dwutlenku węgla w stopionych halogenkach /KBr, KCl i NaCl/ posiadających strukturę jonową oraz w stopionym chlorku cynku o silnie zasocjowanej strukturze cieczy.

7. Stwierdzono, że liniowe korelacje  $\log K_0 = f / \delta /$  spełnione są również w przypadku wyznaczonych przez Blandera i współpr. [37] rozpuszczalności gazów szlachetnych w dwu- i trójskładnikowych roztworach stopionych fluorków /NaF-ZrF<sub>4</sub>,

NaF-KF-LiF i LiF-BF<sub>2</sub>/, co wskazuje na to, że skład powierzchni tych cieczy reprezentuje średni skład tych roztworów.

8. Wydaje się, że w dotychczasowych modelach rozpuszczalności gazów w solach stopionych konieczne jest uwzględnienie zmiany entropii  $\Delta S'_2$ , związanej z fikcyjnym procesem wejścia gazu do istniejących dziur w cieczy.

9. Stosunkowo dobra zgodność stałych Ostwalda obliczonych z uproszczonego wzoru Blandera ze stałymi Ostwalda wyznaczonymi doświadczalnie wynika prawdopodobnie z kompensacji znacznych błędów związanych z pomijaniem w tym modelu zmiany entalpii swobodnej  $\Delta G'_2$ , związanej z fikcyjnym procesem wejścia cząsteczek gazu do utworzonych dziur w cieczy oraz z utożsamianiem mikronapięcia powierzchniowego z napięciem powierzchniowym wyznaczonym doświadczalnie lub z przyjmowaniem do obliczeń zbyt wysokich wartości promieni cząsteczkowych.

## 11. H I P O T E Z Y

1. Cząsteczki dwutlenku węgla rozpuszczone w stopionym chlorku cynku, sodu i potasu oraz bromku sodu nie tracą swobodnej rotacji, natomiast tracą ją w stopionym azotanie sodu /w zakresach temperatur podanych dla poszczególnych układów w tabelach 28 i 31/.

2. Cząsteczki azotu nie tracą swobody rotacji w wyniku rozpuszczenia ich w stopionym chlorku cynku w temperaturze  $720^{\circ}\text{K}$  oraz w stopionym azotanie sodu w zakresie temperatur  $576 \div 609^{\circ}\text{K}$ .

3. Do układów podanych w tabeli 33, stosunek napięcia powierzchniowego do napięcia powierzchniowego rozpatrywanych soli stopionych

$$\frac{\sigma_{\text{mikro}}}{\sigma} = f$$

oraz stosunek powierzchni dziury utworzonej przez cząsteczkę rozpuszczonego gazu w tych solach stopionych do powierzchni tej cząsteczki gazu

$$\frac{A_{dz}}{A} = d$$

są wielkościami stałymi, charakterystycznymi dla danego gazu, a praktycznie niezależnymi od rodzaju soli stopionej i temperatury.

4. W przypadku rozpuszczania  $\text{CO}_2$  w różnych stopionych halogenkach:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$  i  $\text{NaCl}$ , można w granicach błędów doświadczalnych standardową entropię rozpuszczenia  $\Delta S^{\circ}$  opisać następującą półempiryczną zależnością:

$$\Delta S^{\circ} = tNAC + \Delta S'_2$$

gdzie:  $t = 0,19 \pm 0,06$  /jeśli  $A = 82,3 \text{ A}^{02}$ /

$$\Delta S'_2 = /-2,77 \pm 0,48/ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ } ^{\circ}\text{K}} ; \Delta S'_2 \text{ odniesiona jest}$$

do  $T = 1150 \text{ } ^{\circ}\text{K}$ .

Dla tych samych układów standardową entalpię rozpuszczenia można opisać analogicznym równaniem:

$$\Delta H^{\circ} = tNAB + \Delta H'_2$$

gdzie:  $t = 0,25 \pm 0,05$  /jeśli  $A = 82,3 \text{ A}^{02}$ /

$$\Delta H'_2 = /-0,6 \pm 0,9/ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Byłoby interesujące sprawdzenie czy zależności te spełnione są również w przypadku rozpuszczenia  $\text{CO}_2$  w innych stopionych halogenkach /takich jak KI, NaI, RbI, NaBr,  $\text{ZnBr}_2$  itp/ oraz czy podobne zależności opisują standardową entropię i entalpię rozpuszczenia innych gazów w różnych solach stopionych.

Spis cytowanej literatury

- 1 M. Faraday, "Experimental Researches in Electricity", 2nd ed. R. Taylor and J.E. Taylor, London, England 1849.
- 2 L.N. Antipin, S.F. Ważenin, "Elektrochimija raspławlennych solej", Metałurgizdat, Moskwa 1964.
- 3 "Molten Salt Chemistry", ed. M. Blander, Interscience, New York 1964.
- 4 A. Block-Bolten, "Termodynamika soli stopionych i żużli", PWN, Kraków-Warszawa 1964.
- 5 "Fused Salts", ed. B.R. Sundheim, Mc Graw-Hill, New York 1964.
- 6 J. Lumsden, "Thermodynamics of Molten Salt Mixtures", Academic Press, London 1966.
- 7 H. Bloom, "The Chemistry of Molten Salts", W.A. Benjamin Inc., New York-Amsterdam 1967.
- 8 "Molten Salts, Characterization and Analysis", ed. G. Mamantov, New York-London 1969.
- 9 G.J. Janz, C. Solomons, H.J. Gardner, Chem. Revs. 58, 461 /1959/.
- 10 G.E. Blomgren, E.R. Van Artsdalen, Ann. Rev. Phys. Chem. 11, 273 /1960/.
- 11 O.J. Kleppa, Ann. Rev. Phys. Chem. 16, 187 /1965/.
- 12 S.J. Yosim, H. Reiss, Ann. Rev. Phys. Chem. 19, 59 /1968/.
- 13 C.A. Angell, Ann. Rev. Phys. Chem. 22, 429 /1971/.
- 14 "Fiziczeskaja Chimija Raspławlennych Solej i Szlakow", Metałurgizdat, Moskwa 1962.



- 15 "Fiziczeskaja Chimija Rasplawlennych Solej", Metałurgizdat, Moskwa 1965.
- 16 "Fiziczeskaja Chimija i Elektrochimija Rasplawlennych Solej i Szlakow", Leningrad 1966.
- 17 "Fiziczeskaja Chimija i Elektrochimija Rasplawlennych Solej i Szlakow", Naukowa Dumka, Kijów 1969.
- 18 A.Kuhn, /Industrial Electrochemical Processes", Amsterdam-London-New York 1971.
- 19 M.W.Rosenthal, P.N.Hubenreich, At.Energg.Rev. 9, 601 /1972/.
- 20 W.Sundermeyer, Angew.Chem. 77, 241 /1965/.
- 21 C.W.Zielke, R.T.Struck, J.M.Evans, Ind.Eng.Chem.Process Desing Develop. 5, 151 /1966/.
- 22 C.W.Zielke, R.T.Struck, J.M.Evans, Ch.P.Constanza, E.Gorin, Ind.Eng.Chem.Process Desing Develop. 5, 158 /1966/.
- 23 E.Gorin, R.T.Struck, C.W.Zielke, Pat.U.S. 3 355 376, Nov. 28 /1967/.
- 24 E.Gorin, R.T.Struck, Pat.U.S. 3 625 861, 07 Dec. /1971/.
- 25 G.J.Janz, "Molten Salts Handbook", New York 1967.
- 26 National Standard Reference Data Series - NBS 15, October 1968.
- 27 National Standard Reference Data Series - NBS 28, August 1969.
- 28 D.Bratland, K.Grjotheim, C.Krohn, K.Motzfeldt, Acta Chem.Scand. 20, 1811 /1966/.
- 29 R.Battino, H.L.Clever, Chem.Rev. 66, 315 /1966/.

- 30 H.v.Wartnenberg, Z.Electrochem. 32, 330 /1926/.
- 31 J.J.Naughton, J.ApplPhys. 24, 499 /1953/.
- 32 J.Mahieux, Comp.Rend. 240, 2521 /1955/.
- 33 J.W.Tomlinson, J.Soc.Glass Techn. 40, 25T /1956/.
- 34 W.J.Burkhard, J.D.Corbett, J.Am.Chem.Soc. 79, 6361 /1957/.
- 35 F.R.Duke, A.S.Doan, Iowa State College J.Sci. 32, 451 /1958/.
- 36 W.R.Grimes, N.V.Smith, G.M.Watson, J.Phys.Chem. 62, 862 /1958/.
- 37 M.Blander, W.R.Grimes, N.V.Smith, G.M.Watson, J.Phys.Chem. 63, 1164 /1959/.
- 38 J.H.Shaffer, W.R.Grimes, G.M.Watson, J.Phys.Chem. 63, 1999 /1959/.
- 39 S.N.Flengas, Ann.N.Y.Acad.Sci. 79, art 11,853 /1960/.
- 40 H.V.Woelk, Nukleonik, 2, 278 /1960/.
- 41 L.E.Iwanowskij, G.N.Stiepanow, Izv.Sibirsk.Otd.AN SSSR, 4, 48 /1961/.
- 42 J.P.Frame, E.Rhodes, A.R.Ubbelohde, Trans.Farad.Soc. 57, 1075 /1961/.
- 43 K.Grjotheim, P.Heggelund, C.Krohn, K.Motzfeldt, Acta Chem.Scand. 16, 689 /1962/.
- 44 H.O.Mulfinger, H.Scholze, Glastechn.Ber. 35, 466 /1962/.
- 45 Ju.M.Rjabuhin, Žur.Nieorg.Chimii, 7, 1101 /1962/.
- 46 J.H.Shaffer, W.R.Grimes, G.H.Watson, Nucl.Sci.Eng. 12, 337 /1962/.

- 47 H.Scholze, H.O.Mulfinger, *Angew.Chem.* 74, 75 /1962/.
- 48 G.M.Watson, R.B.Evans, W.R.Grimes, N.V.Smith, *J.Chem. Eng.Data* 7, 285 /1962/.
- 49 H.O.Mulfinger, H.Meyer, *Glastech.Ber.* 36, 481 /1963/.
- 50 T.L.Lukmanowa, Ja.Je.Wilnjanskij, *Izw.Wysshich Uczeln. Zawied.Chim.Chim.Tiechnol.* 7, 510 /1964/.
- 51 M.L.Pearce, *J.Am.Cer.Soc.* 47, 342 /1964/.
- 52 J.L.Copeland, W.C.Zybko, *J.Phys.Chem.* 69, 3631 /1965/.
- 53 T.E.Geckle, *U.S.At.Energy Comm. T.I.D. - 21511*, 113, /1965/.
- 54 H.Hang, L.F.Albright, *Ind.Eng.Chem.Processes Desing Develop.* 4, 241 /1965/.
- 55 M.L.Pearce, *J.Am.Cer.Soc.* 48, 175 /1965/.
- 56 J.L.Copeland, L.Seibles, *J.Phys.Chem.* 70, 1811 /1966/.
- 57 J.L.Copeland, W.C.Zybko, *J.Phys.Chem.* 70, 181 /1966/.
- 58 U.N.Diewiatkin, E.A.Uksze, *Fiz.Chim.Elektrochim.Raspław.Solej Szlakow Tr.Wsies.Sowieszoz.* 3, 130 /1966/.
- 59 P.E.Field, J.H.Shaffer, *Nucl.Sci.Abstr.* 20 4454 /1966/.
- 60 Ju.M.Rjabuhin, *Zur.Nieorg.Chimii* 11, 2415 /1966/.
- 61 M.Schenke, G.H.J.Broers, J.A.A.Ketelaar, *J.Electrochem.Soc.* 113, 404 /1966/.
- 62 G.Bertozzi, *Z.Naturforsch* A22, 1748 /1967/.
- 63 J.L.Copeland, S.Radak, *J.Phys.Chem.* 71, 4360 /1967/.
- 64 M.Kowalski, G.W.Harrington, *Inorg.Nucl.Chem.Letter* 3, 121 /1967/.

- 65 W.Sz.Palankiew, A.M.Skundin, Nowoje Proizwođ.Chim. Istochnikow Toka 3, 65 /1967/.
- 66 M.Peleg, J.Phys.Chem. 71, 4553 /1967/.
- 67 J.L.Copeland, L.Seibles, J.Phys.Chem.72, 603 /1968/.
- 68 R.H.Kurmajew, S.A.Amirowa, Żur.Nieorg.Chim. 13, 2258 /1968/.
- 69 S.Alluli, J.Phys.Chem. 73, 1084 /1969/.
- 70 G.A.Sacchetto, G.G.Bombi, M.Fiorani, J.Electroanal. Chem. 20, 89 /1969/.
- 71 B.Cleaver, D.E.Mather, Trans.Farad.Soc. 66, 2462 /1970/.
- 72 H.S.Hull, A.G.Turnbull, J.Phys.Chem. 74, 1783 /1970/.
- 73 A.Block-Bolten, S.N.Flengas, Can.J.Chem. 49, 2266, /1971/.
- 74 P.E.Field, W.J.Green, J.Phys.Chem. 75, 821 /1971/.
- 75 A.P.Malinauskas, D.M.Richardson, J.E.Savolainen, J.H.Shaffer, Ind.Eng.Chem.Fundam. 11, 584 /1972/.
- 76 F.Paniccia, P.G.Zambonin, J.Chem.Soc.Farad.Transactions I68, 2083 /1972/.
- 77 R.V.Winsor, G.H.Cady, J.Am.Chem.Soc.70, 1500 /1948/.
- 78 N.Klemm, T.E.Huss, Z.Anorg.Chem. 258, 221 /1949/.
- 79 T.B.Tripp, J.Braunstein, J.Phys.Chem. 73, 1989 /1969/.
- 80 D.M.Ruthven, C.N.Kenney, Chem.Eng.Sci. 22, 1561 /1967/.
- 81 D.M.Ruthven, C.N.Kenney, Chem.Eng.Sci. 23, 981 /1968/.
82. A.R.Glueck, C.N.Kenney, Chem.Eng.Sci. 23, 1257 /1968/.



- 83 H.Reiss, H.L.Frisch, E.Helpand, J.L.Lebowitz, J.Chem. Phys. 32, 119 /1960/.
- 84 H.H.Uhlig, J.Phys.Chem. 41, 1215 /1937/.
- 85 D.Bratland, K.Grjotheim, C.Krohn, K.Motzfeldt, J.Metals 19, No 10, 13 /1967/.
- 86 A.Kisza, Wiad.Chem. 24, 143 /1970/.
- 87 P.L.Studt, J.Appl.Phys. 41, 2777 /1970/.
- 88 "Argon, Helium and the Rare Gases", vol.I, G.A.Cook, ed. Interscience, New York, 1961, p. 19.
- 89 J.O`M Bockris, S.R.Richards, I.Nanis, J.Phys.Chem.69, 1627 /1968/.
- 90 D.E.Ivish, T.F.Young, J.Chem.Phys. 43, 1765 /1965/.
- 91 J.R.Moyer, J.C.Evans, G.Y.S.Lo, J.Electrochem.Soc. 113, 158 /1966/.
- 92 R.B.Ellis, J.Electrochem.Soc. 113, 485 /1966/.
- 93 W.E.Smith, J.Brynestad, G.P.Smith, J.Phys.Chem. 89, 5983 /1967/.
- 94 J.D.Mackenzie, W.K.Murphy, J.Chem.Phys. 33, 366 /1960/.
- 95 E.J.Salstrom, L.Harris, J.Chem.Phys. 3, 241 /1935/.
- 96 G.J.Gruber, T.A.Litowitz, J.Chem.Phys.40, 13 /1964/.
- 97 F.R.Duke, R.A.Fleming, J.Electrochem.Soc. 104, 251, /1957/.
- 98 H.Bloom, I.A.Weeks, J.Chem.Soc. Ser A, 2028 /1969/.
- 99 W.Bues, Z.Anorg.Allgem.Chem. 279, 104 /1955/.
- 100 J.K.Wilmshurst, J.Chem.Phys. 39, 1779 /1963/.
- 101 C.A.Angell, D.M.Gruen, J.Phys.Chem.70, 1601, /1966/.



- 102 B.Brehler, Naturwiss. 46, 554 /1959/, Krist. 115, 373 /1961/.
- 103 H.R.Oswald, H.Jaggi, Helv.Chem.Acta 43, 72 /1960/.
- 104 G.Bruni, A.Ferrari, Rend.Acad.Nazl.Lincei 4, 10 /1926/.
- 105 L.Pauling, Proc.Natl.Acad.Sci.U.S. 17, 709 /1929/.
- 106 C.A.Angell, J.Wong. J.Chem.Phys.53, 2053 /1970/.
- 107 M.D.Ingram, J.A.Duffy, J.Am.Cer.Soc.53, 317 /1970/.
- 108 G.S.Żdanow, Dokł.Akad.Nauk SSSR 31, 352 /1942/.
- 109 B.S.Harrap, E.Heyman, Chem.Revs. 48, 5 /1951/.
- 110 W.Biltz, W.Klemm, Z.Anorg.Allgem.Chem.152, 266 /1926/.
- 111 W.Bloom, B.S.Harrap, E.Heymann, Proc.Roy.Soc. A 194, 237 /1948/.
- 112 S.Glasstone, K.J.Laidler, H.Eyring, "Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Comp., New York 1941.
- 113 J.A.Pryde, G.O.Jones, Nature 170, 685 /1952/.
- 114 J.Kartaz, I.N.Strauski, Z.Anorg.Allgem.Chem. 292, 330 /1957/.
- 115 H.Bloom, B.M.Welsh, J.Phys.Chem. 62, 1594 /1958/.
- 116 H.Bloom, J.O'M.Bockris, N.E.Richards, R.G.Taylor, J.Am.Chem.Soc. 80, 2044 /1958/.
- 117 J.D.Mackenzie, J.Chem.Phys. 32, 1150 /1960/.
- 118 A.Kręglewski, Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.sci.chim. 13, 723 /1965/.
- 119 J.O'M.Bockris, E.H.Crook, H.Bloom, N.E.Richards, Proc.Roy.Soc. A 255, 558 /1960/.

- 120 H.Bloom, T.H.Spurling, J.Wong, Aust.J.Chem. 23, 501 /1970/.
- 121 I.N.Nikonowa, S.P.Pawlenko, A.G.Bergman, Izv. AN SSSR 3, 391 /1941/.
- 122 H.Bloom, "The Chemistry of Molten Salts", New York 1967, s. 23, 24.
- 123 "Internal Critical Tables", McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London 1928, tom 3.
- 124 J.H.Saylor, R.Battino, J.Phys.Chem. 62, 1334 /1958/.
- 125 D.D.Eley, Trans.Faraday Soc. 35, 1281 /1939/.
- 126 R.A.Pierotti, J.Phys.Chem. 67, 1840 /1963/.
- 127 G.W.Kaye, T.H.Laby, "Tables of Physical and Chemical Constants and some mathematical Functions" 12th ed. Longman, Green and Co Ltd, 1959.
- 128 A.K.K.Lee, E.F. Johnson, I & EC Fundamentals 8, 726 /1969/
- 129 E.Wilhelm, R.Battino, J.Chem.Thermodynamics 3, 379 /1971/.
- 130 L.A.K.Staveley, J.Chem.Phys. 53, 3136 /1970/.
- 131 J.H.Hildebrand, J.M.Prausnitz, R.L.Scott, "Regular and related solutions", Van Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne 1970.

A n e k s

Aneks zawiera szczegółowe wyniki doświadczeń w każdej z serii zestawione w tabelach 13÷25 oraz wykresy zależności ciśnieniowych rozpuszczalności badanych gazów /CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>/ w stopionym ZnCl<sub>2</sub> /rys. 11÷24/. Wyniki te są omówione w punkcie 6.2.

Tabela 13. Seria doświadczeń nr 5  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w ZnCl<sub>2</sub>,  
 temperatura 778°K.

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli Δh [mm]	Temperatura		Masa soli m <sub>s</sub> [kg]	Ułamek molowy CO <sub>2</sub> Y=x <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>5</sup> [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe CO <sub>2</sub> x=p <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>-4</sup> [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary T <sub>k</sub> [°K]	ampułki T <sub>a</sub> [°K]			
5.1	145,7	304,3	293,1	783,0	0,1686	1,413	1,799
5.2	345,7	187,0	293,1	780,0		3,475	4,454
5.3	715,7	140,5	292,9	776,0		6,685	9,367
5.4	469,7	109,5	292,8	776,5		4,949	6,459
5.5	196,7	415,0	293,2	775,5		2,347	2,476

Tabela 14. Seria doświadczeń nr 32  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w ZnCl<sub>2</sub>,  
 temperatura 753<sup>o</sup>K.

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli Δh [mm]	Temperatura		Masa soli m <sub>s</sub> [kg]	Ułamek molowy CO <sub>2</sub> Y=x <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>5</sup> [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe CO <sub>2</sub> X=p <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>-4</sup> N/m <sup>2</sup>
			kapilary T <sub>k</sub> [°K]	ampułki T <sub>a</sub> [°K]			
32.1	152,8	234,6	303,0	753,0	0,1212	1,539	1,961
32.2	343,4	136,0	303,0	753,2		3,542	4,502
33.3	695,8	102,5	303,0	753,0		6,602	9,201
33.4	497,5	85,0	303,0	753,0		4,788	6,557
33.5	299,5	133,5	303,0	753,2		3,073	3,917
33.6	164,2	183,7	303,0	753,0		1,779	2,113



Tabela 15. Seria doświadczeń nr 1.  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w ZnCl<sub>2</sub>,  
 temperatura 723<sup>o</sup>K.

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli $\Delta h$ [mm]	Temperatura		Masa soli $m_s$ [kg]	Ułamek molowy CO <sub>2</sub> $Y = x_{CO_2} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe CO <sub>2</sub> $X = p_{CO_2} \cdot 10^{-4}$ [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary $T_k$ [ <sup>o</sup> K]	ampułki $T_a$ [ <sup>o</sup> K]			
1.1	126,3	265,5	293,0	721,0	$V_B = 53,8 \pm 0,3 \cdot 10^{-6} m^3 a/$	1,363	1,646
1.2.1	146,5	7,4	293,0	724,0		-	1,915
1.2.2	358,0	144,0	293,0	724,0		3,502	4,745
1.3	642,5	92,3	293,0	725,0		5,911	8,526
1.4.1	385,7	1,0	293,0	725,0		-	5,104
1.4.2	508,1	46,5	293,0	725,0		4,936	6,736
1.5	330,8	102,6	293,0	723,0		3,558	4,373

a/ W tej serii doświadczeń bezpośrednio określana była tylko objętość.  
 Masę soli obliczano na podstawie gęstości ZnCl<sub>2</sub> podanej w tablicach Janza

Tabela 16. Seria doświadczeń nr 4  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w ZnCl<sub>2</sub>,  
 temperatura 721°K.

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli Δh [mm]	Temperatura		Masa soli m <sub>s</sub> [kg]	Ułamek molowy CO <sub>2</sub> Y=x <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>5</sup> [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe CO <sub>2</sub> X=p <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>-</sup> [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary T <sub>k</sub> [°K]	ampułki T <sub>a</sub> [°K]			
4.1	103,2	274,0	293,2	724,0	0,1502	1,012	1,339
4.2	394,6	180,9	293,0	722,0		3,626	5,208
4.3	739,5	112,6	293,0	719,0		6,607	9,787
4.4	460,2	133,8	293,0	721,0		4,401	6,079
4.5	257,2	171,7	293,0	719,0		2,821	3,384
4.6	198,1	219,6	293,0	720,0		1,656	1,935

Tabela 17. Seria doświadczeń nr 3  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w ZnCl<sub>2</sub>,  
 temperatura 719<sup>o</sup>K.

Nr doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli Δh [mm]	Temperatura		Masa soli [kg]	Ułamek molowy CO <sub>2</sub> $Y=x_{CO_2} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe CO <sub>2</sub> $X=p_{CO_2} \cdot 10^{-}$ [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary T <sub>k</sub> [ <sup>o</sup> K]	ampułki T <sub>a</sub> [ <sup>o</sup> K]			
3.1	143,3	252,8	293,2	719,0	0,1341	1,439	1,873
3.2	340,7	113,0	292,7	720,0		2,984	4,494
3.3	681,1	100,0	292,2	720,0		5,722	9,013
3.4	478,4	86,7	292,1	718,4		4,055	6,322
3.5	323,6	106,4	292,1	720,0		2,671	4,267
3.6	142,8	257,8	292,1	718,0		1,190	1,935

Tabela 18. Seria doświadczeń nr 9  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w ZnCl<sub>2</sub>,  
 temperatura 709°K.

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli $\Delta h$ [mm]	Temperatura		Masa soli $m_s$ [kg]	Ułamek molowy CO <sub>2</sub> $Y=x_{CO_2} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe CO <sub>2</sub> $X=p_{CO_2} \cdot 10^{-4}$ [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary $T_k$ [°K]	ampułki $T_a$ [°K]			
9.1	231,5	253,8	298,0	709,1	0,1563	1,987	3,060
9.2	646,5	162,0	298,1	709,0		5,530	8,572
9.3	369,0	180,0	298,0	709,2		3,283	4,886

Tabela 19. Seria doświadczeń nr 27  
 Rozpuszczalność Ar w  $ZnCl_2$ ,  
 temperatura  $721^{\circ}K$ .

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli $\Delta h$ [mm]	Temperatura		Masa soli $m_s$ [kg]	Ułamek molowy Ar $Y=x_{Ar} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe Ar $X=p_{Ar} \cdot 10^{-4}$ [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary $T_k$ [ $^{\circ}K$ ]	ampużki $T_a$ [ $^{\circ}K$ ]			
27.1	152,1	136,5	303,2	720,0	0,1297	0,832	1,997
27.2	351,2	86,0	303,0	720,0		2,025	4,651
27.3	659,9	60,0	303,0	721,0		3,600	8,767
27.4	418,3	70,0	303,0	721,0		2,443	5,546



Tabela 20. Seria doświadczeń nr 29  
 Rozpuszczalność Ar w  $ZnCl_2$ ,  
 temperatura  $720^{\circ}K$ .

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze $P$ [mm Hg]	Przesunięcie kropli $\Delta h$ [mm]	Temperatura		Masa soli $m_s$ [kg]	Ułamek molowy Ar $Y=x_{Ar} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe Ar $X=p_{Ar} \cdot 10^{-4}$ [N/m <sup>2</sup> ]	
			kapilary $T_k$ [°K]	ampułki $T_a$ [°K]				
29.1	154,0	158,2	303,0	720,0	0,1262	0,875	4,703	
29.2	355,0	72,5	303,8	720,0		1,950		
29.3	661,0	58,0	303,8	720,0		3,615		8,792
29.4	416,5	72,5	303,7	720,0		2,318		5,522

Tabela 21. Seria doświadczeń nr 30  
Rozpuszczalność Ar w  $ZnCl_2$ ,  
temperatura  $720^{\circ}K$ .

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli $\Delta h$ [mm]	Temperatura		Masa soli $m_s$ [kg]	Ułamek molowy Ar $Y = x_{Ar} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe Ar $X = p_{Ar} \cdot 10^{-4}$ [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary $T_k$ [ $^{\circ}K$ ]	ampułki $T_a$ [ $^{\circ}K$ ]			
30.1	155,0	132,0	303,0	720,0	0,1242	0,856	2,035
30.2	344,0	74,5	303,1	720,0		1,923	4,560
30.3	679,0	64,0	303,2	720,0		3,730	9,035
30.4	339,0	124,0	303,0	720,5		1,980	4,490
30.5	163,9	146,5	303,0	720,0		0,981	2,145

Tabela 22. Seria doświadczeń nr 15  
 Rozpuszczalność  $N_2$  w  $ZnCl_2$ ,  
 temperatura  $720^\circ K$ .

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P mm Hg	Przesunięcie kropli h mm	Temperatura		Masa soli $m_s$ kg	Ułamek molowy $N_2$ $Y = x_{N_2} \cdot 10^5$ mol/mol	Ciśnienie cząstkowe $N_2$ $X = p_{N_2} \cdot 10^{-4}$ N/m <sup>2</sup>
			kapilary $T_k$ $^\circ K$	ampułki $T_a$ $^\circ K$			
15.1	134,0	151,0	303,0	720,0	0,1604	0,652	1,749
15.2	680,6	99,0	303,0	720,0		2,821	9,006

Tabela 23. Seria doświadczeń nr 16

Rozpuszczalność  $N_2$  w  $ZnCl_2$ ,  
temperatura  $720^\circ K$ .

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli $\Delta h$ [mm]	Temperatura		Masa soli $m_s$ [kg]	Ułamek molowy $N_2$ $Y = x_{N_2} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe $N_2$ $X = p_{N_2} \cdot 10^{-4}$ [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary $T_k$ [°K]	ampułki $T_a$ [°K]			
16.1	147,8	153,5	303,0	720,0	0,1340	0,875	1,932
16.2	351,9	62,2	303,0	720,0		1,719	4,642
16.3	688,1	48,2	303,0	720,0		2,999	9,106
16.4	416,5	58,4	303,0	720,0		2,061	5,500
16.5	230,6	73,2	303,0	720,0		1,410	3,032
16.6	155,3	77,2	303,0	720,0		0,947	2,932

Tabela 24. Seria doświadczeń nr 19  
 Rozpuszczalność  $N_2$  w  $ZnCl_2$ ,  
 temperatura  $720^{\circ}K$

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli $\Delta h$ [mm]	Temperatura		Masa soli $m_s$ [kg]	Ułamek molowy $N_2$ $Y = x_{N_2} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe $H_2$ $X = p_{N_2} \cdot 10^{-4}$ [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary $T_k$ [ $^{\circ}K$ ]	ampułki $T_a$ [ $^{\circ}K$ ]			
19.1	148,5	-	303,0	720,0	0,1609	0,000 x/	
19.2	352,1	+77,0	303,1	720,0		0,870	4,664
19.3	696,2	+57,5	303,0	720,0		2,155	9,252
19.4	420,8	-76,0	303,1	716,0		1,129	5,580
19.5	236,1	-109,0	303,1	716,5		0,303	3,118

x/ Doświadczenie 19.1 nieudane. Ułamek molowy rozpuszczonego gazu po doświadczeniu 19.1 przyjęto umownie  $x=0$ .



Tabela 25. Seria doświadczeń nr 31

Rozpuszczalność  $N_2$  w  $ZnCl_2$ ,  
temperatura  $720^\circ K$ .

Nr. doświadczenia	Ciśnienie w kapilarze P [mm Hg]	Przesunięcie kropli $\Delta h$ [mm]	Temperatura		Masa soli $m_s$ [kg]	Ułamek molowy $N_2$ $Y = x_{N_2} \cdot 10^5$ [mol/mol]	Ciśnienie cząstkowe $N_2$ $X = p_{N_2} \cdot 10^{-4}$ [N/m <sup>2</sup> ]
			kapilary $T_k$ [°K]	ampułki $T_a$ [°K]			
31.1	138,8	114,0	303,0	718,5	0,1212	0,675	1,820
31.2	372,0	61,1	303,0	720,0		1,642	4,930
31.3	713,0	40,2	303,0	720,0		2,858	9,476
31.4	371,0	76,2	303,0	720,0		1,656	4,916
31.5	246,0	41,5	303,0	720,0		1,206	3,250
31.6	158,0	55,0	303,0	720,0		0,835	2,076

Tabela 27. Korelacje wyników rozpuszczalności CO<sub>2</sub>, Ar i N<sub>2</sub> w stopionym ZnCl<sub>2</sub> z ciśnieniem cząstkowym gazu

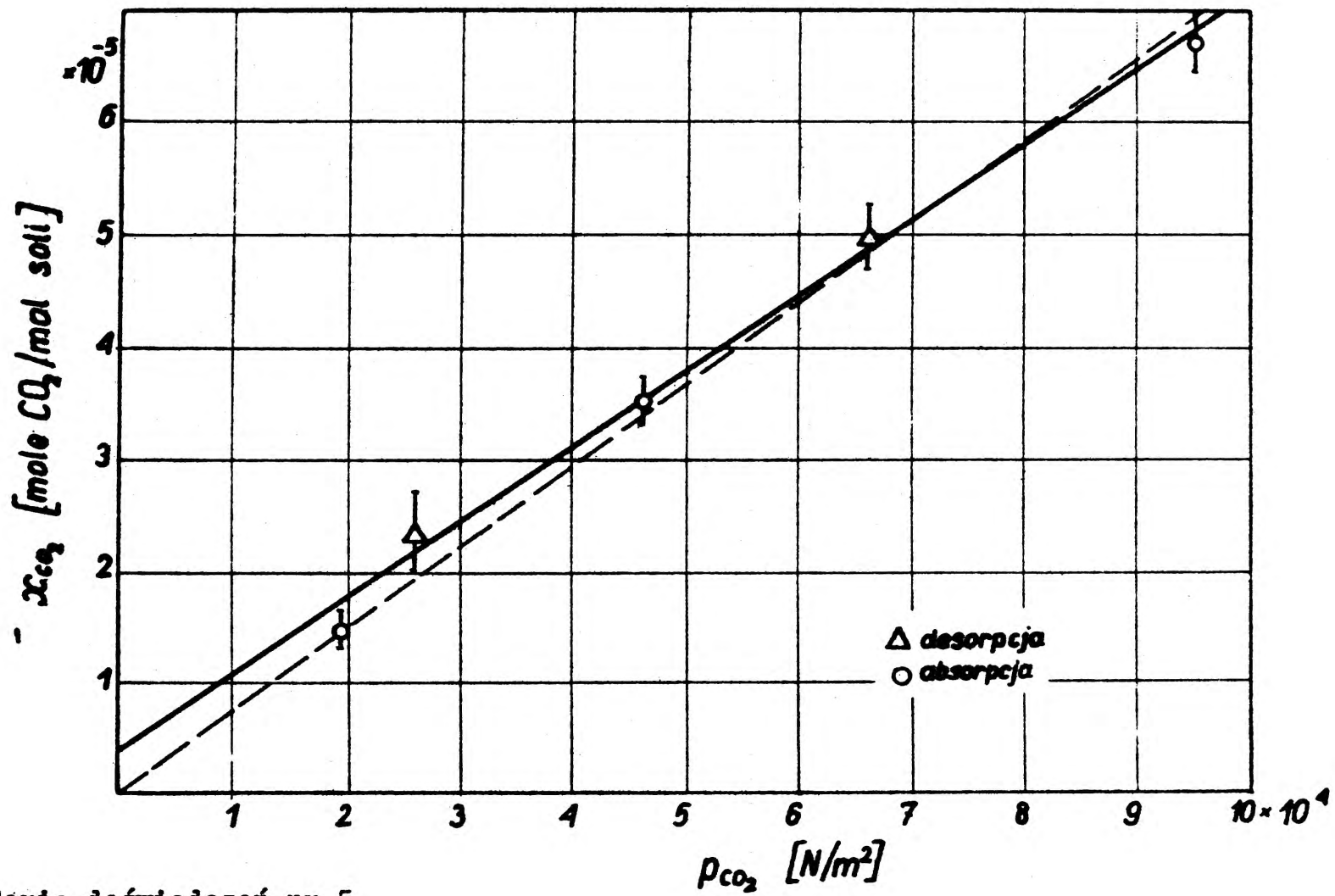
Nr serii doświadczalnej	Liczba pomiarów	Gaz	Temperatura soli [°K]	Równanie Y = aX + b			Równanie Y = a'X	
				a = K · 10 <sup>10</sup> [mol/mol N/m <sup>2</sup> ]	b · 10 <sup>5</sup> [mol/mol]	Współczynnik korelacji	a' · 10 <sup>10</sup> [mol/mol N/m <sup>2</sup> ]	Współczynnik korelacji
5	5	CO <sub>2</sub>	778	6,76 ± 0,35	0,45 ± 0,20	0,996	7,31 ± 0,21	0,992
32	6		750	6,87 ± 0,16	0,32 ± 0,09	0,999	7,31 ± 0,12	0,996
1	5		723	6,60 ± 0,37	0,42 ± 0,21	0,995	7,23 ± 0,19	0,990
4	6		721	6,45 ± 0,28	0,37 ± 0,15	0,996	7,00 ± 0,20	0,991
3	6		719	6,18 ± 0,17	0,14 ± 0,09	0,998	6,39 ± 0,09	0,998
9	3		709	6,38 ± 0,25	0,09 ± 0,15	0,999	6,50 ± 0,07	0,999
27	4	Ar	721	4,08 ± 0,20	0,09 ± 0,12	0,998	4,20 ± 0,08	0,997
29	4		720	4,05 ± 0,04	0,05 ± 0,02	1,000	4,13 ± 0,02	1,000
30	5		720	4,05 ± 0,10	0,08 ± 0,05	0,998	4,18 ± 0,06	0,998
27,29,30 <sup>a</sup>	13		720	4,06 ± 0,06	0,08 ± 0,03	0,999	4,17 ± 0,03	0,998
15	2	N <sub>2</sub>	720	2,99 -	0,13 -	-	3,14 ± 0,10	0,998
16	6		720	2,90 ± 0,15	0,40 ± 0,08	0,995	3,57 ± 0,13	0,959
19	5		720	2,98 ± 0,09	-	0,999	-	-
31	6		720	2,79 ± 0,09	0,25 ± 0,05	0,999	3,19 ± 0,11	0,984
15,16,31 <sup>b</sup>	14		720	2,86 ± 0,12	0,30 ± 0,07	0,989	3,33 ± 0,10	0,970
15,16,19,31 <sup>c</sup>	4		720	2,91 <sup>c</sup> ± 0,02 <sup>d</sup>	0,27 <sup>c</sup> ± 0,03 <sup>d</sup>	-	3,31 <sup>c</sup> ± 0,05 <sup>d</sup>	-

a - Łączna korelacja wyników serii nr.: 27, 29 i 30 .

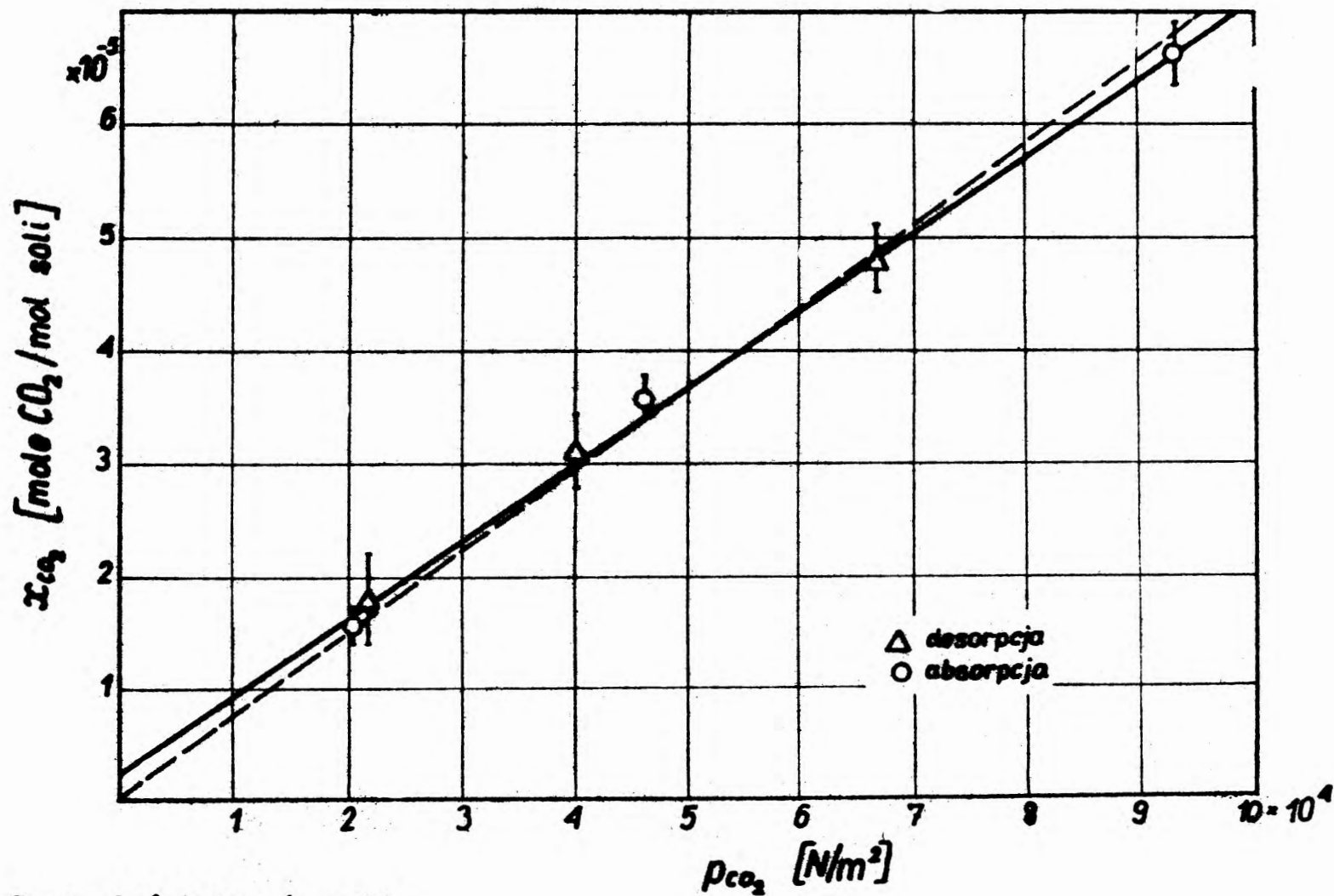
b - Łączna korelacja wyników serii nr.: 15, 16 i 31 .

c - Średnia arytmetyczna stałych Henry'ego i stałych b wyznaczonych w seriach nr.: 15,16,19 i 31

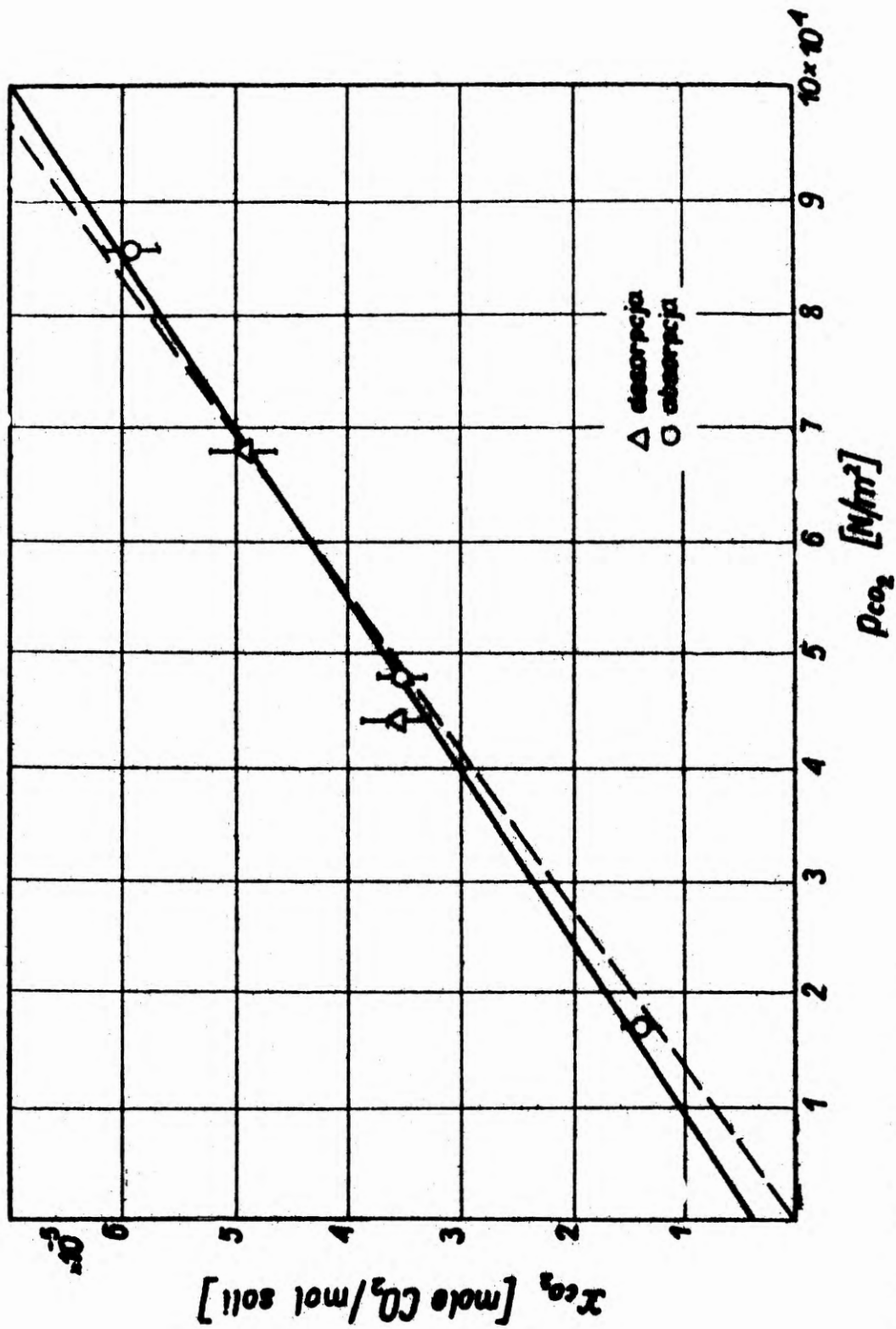
d - Błąd standardowy średniej arytmetycznej.



Rys.11. Seria doświadczeń nr 5  
 Rozpuszczalność  $CO_2$  w stopionym  $ZnCl_2$   
 temperatura  $779^{\circ}K$

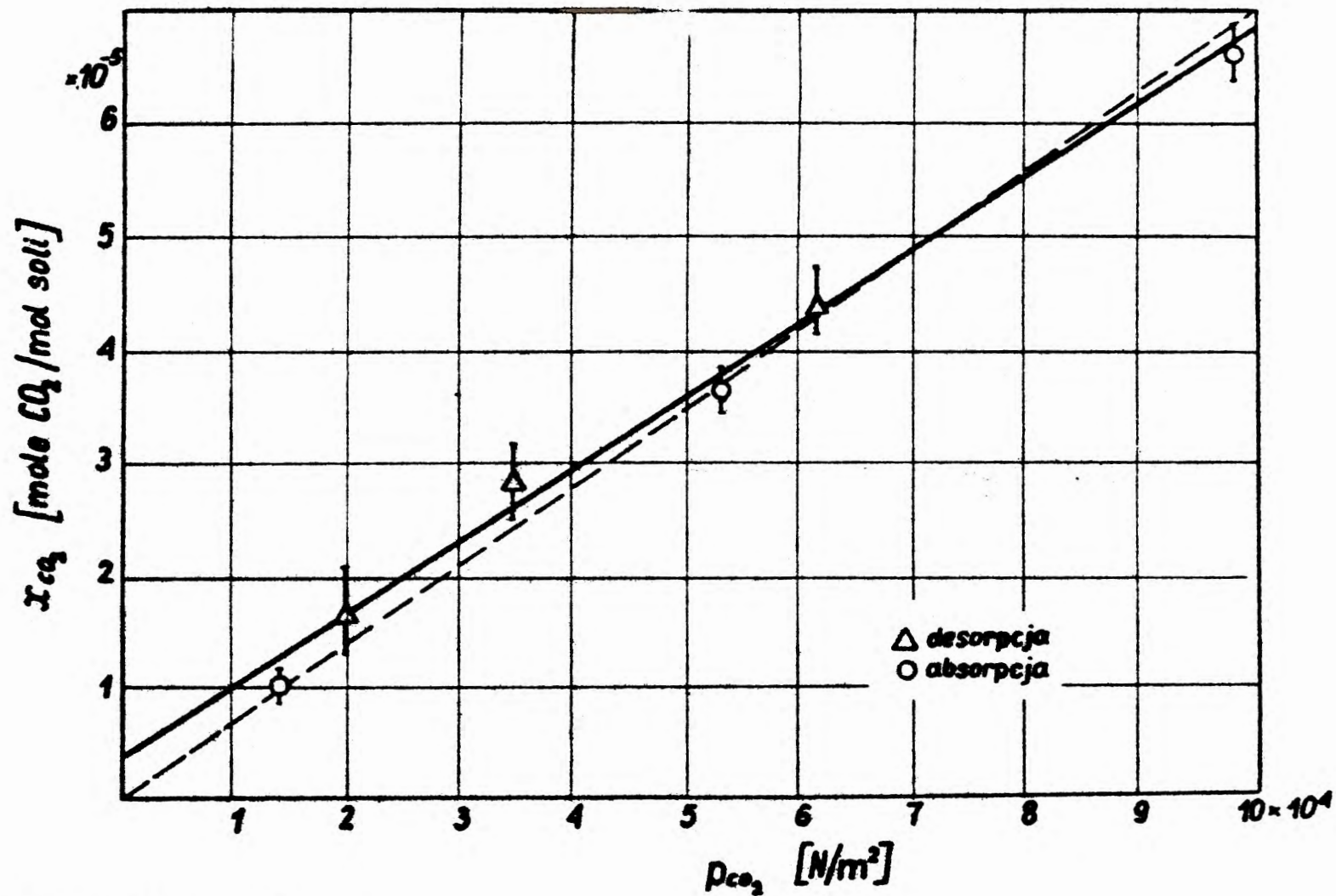


Rys.12. Seria doświadczeń nr 32  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w stopionym ZnCl<sub>2</sub>  
 temperatura 753°K

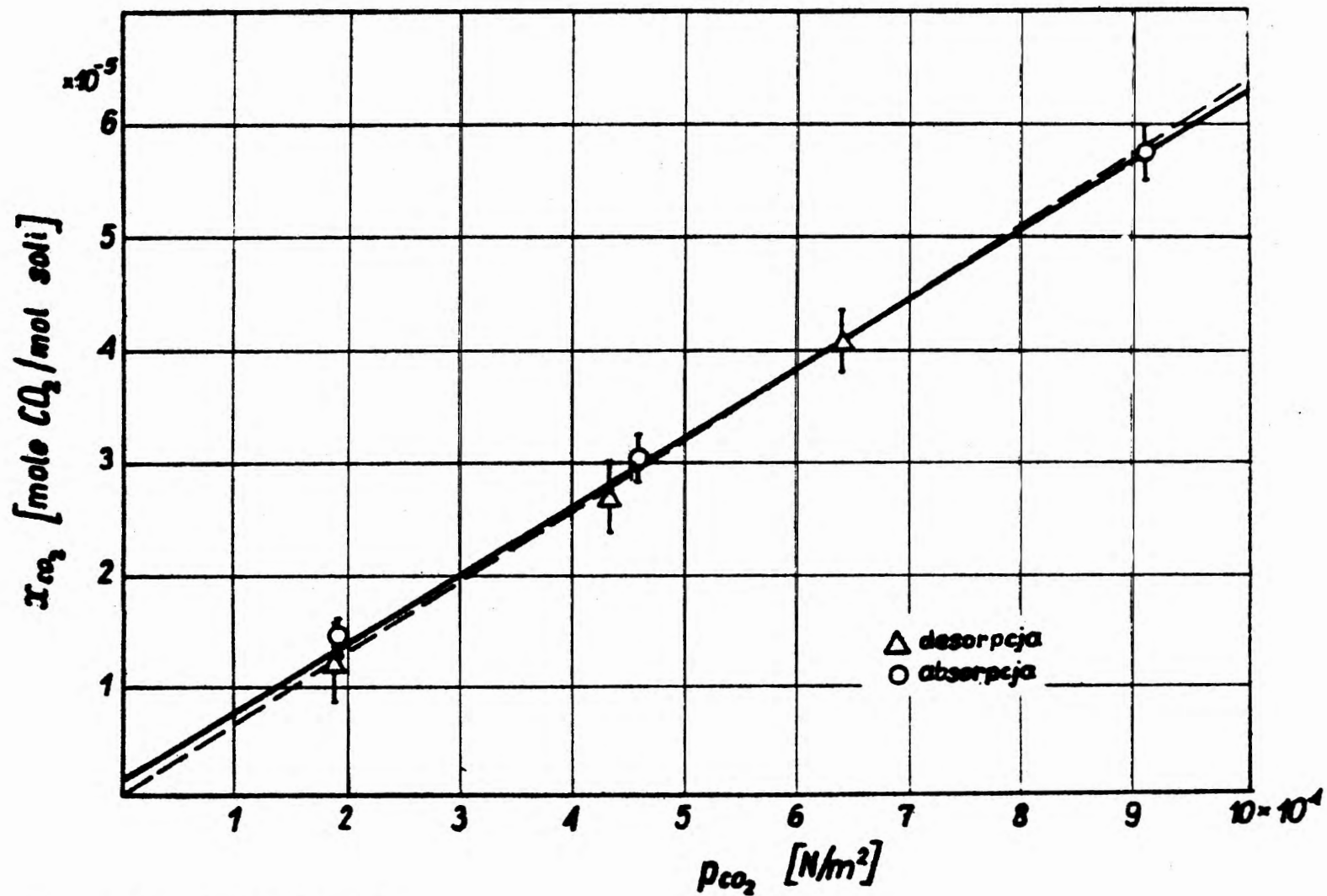


Rys. 13. Seria doświadczeń nr 1  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w stopionym ZnCl<sub>2</sub>  
 temperatura 723°K

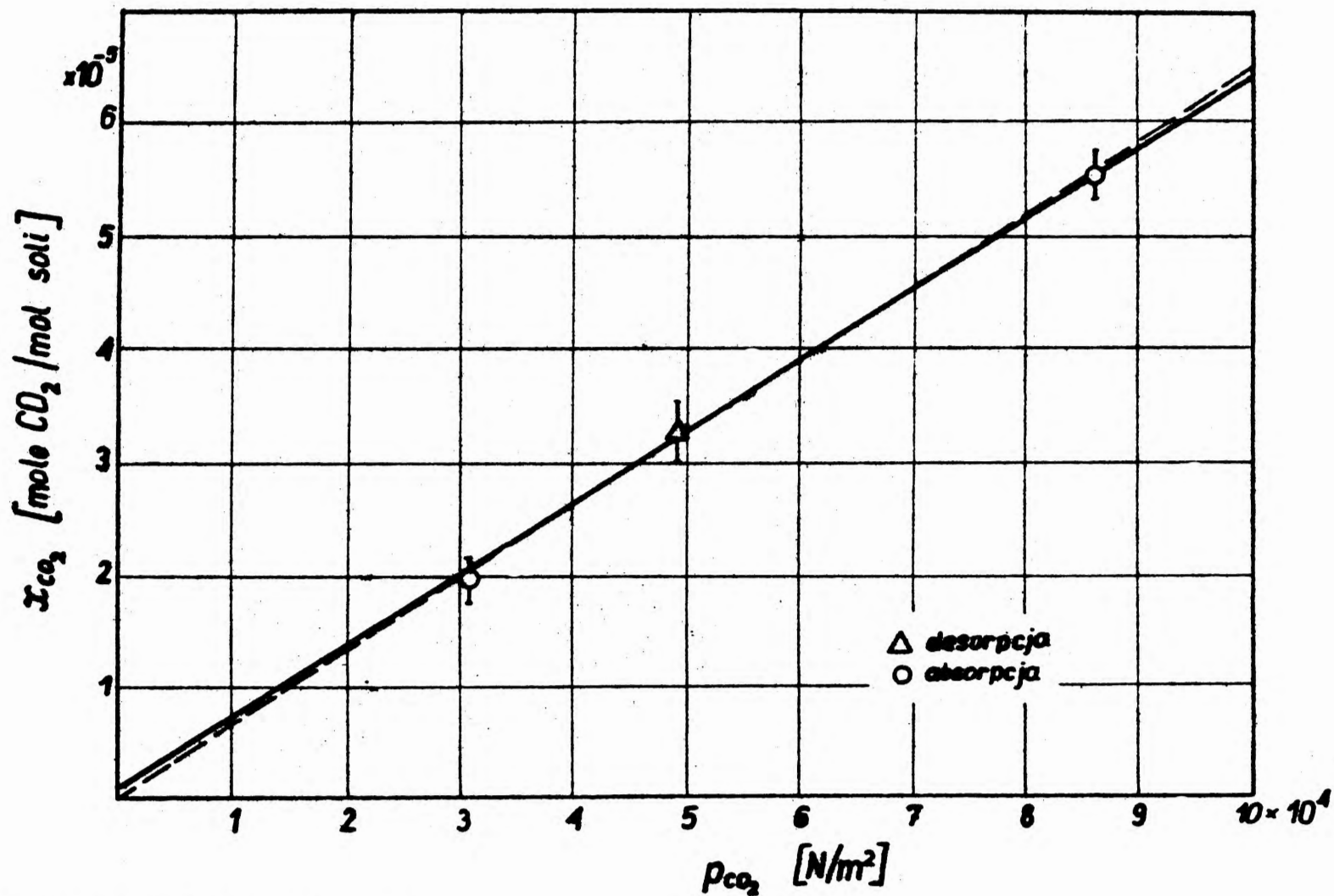




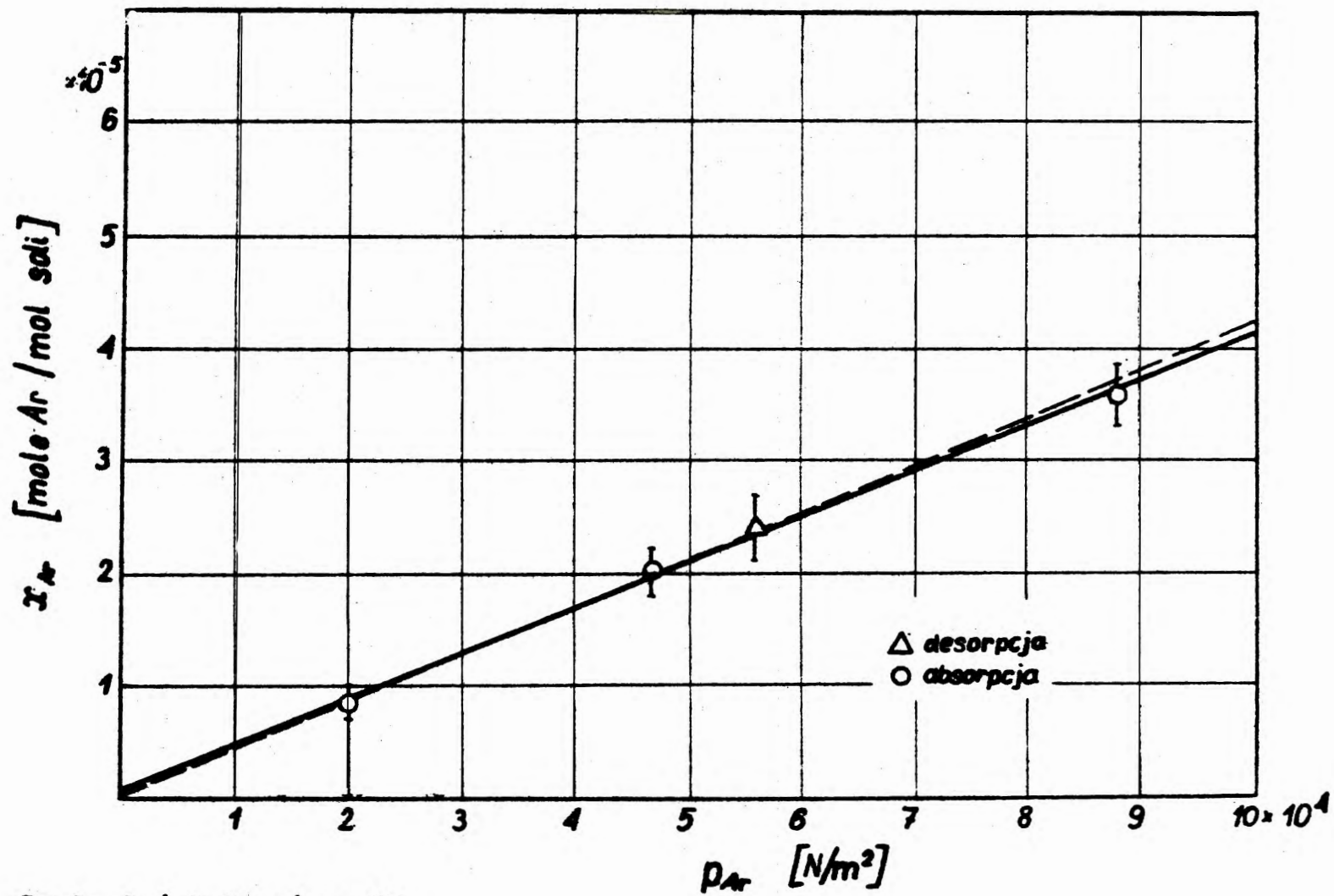
Rys.14. Seria doświadczeń nr 4  
 Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w stopionym ZnCl<sub>2</sub>  
 temperatura 721°K



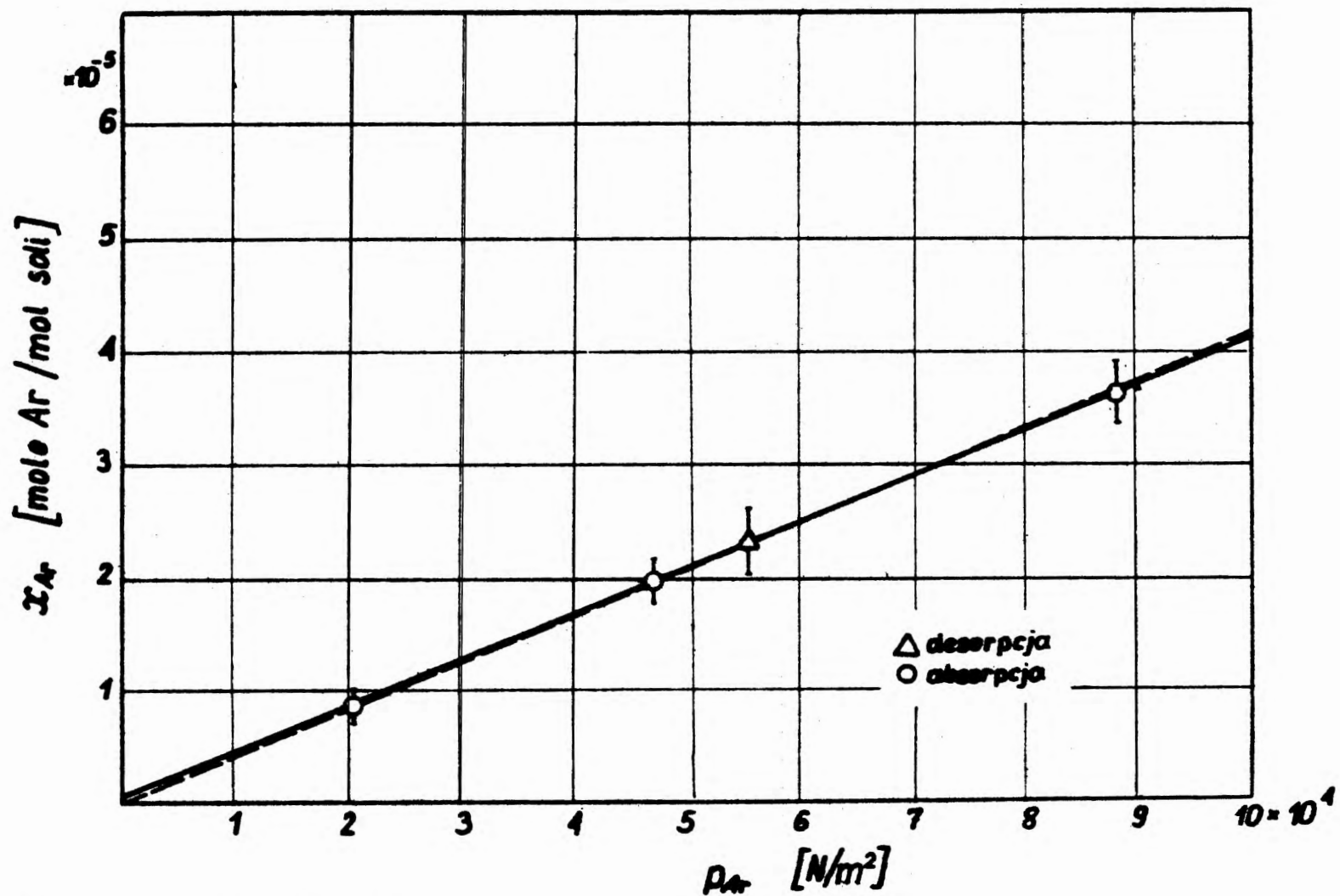
Rys.15. Seria doświadczeń nr 3  
 Rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  w stopionym  $\text{ZnCl}_2$   
 temperatura  $719^\circ\text{K}$



Rys. 16. Seria doświadczeń nr 9  
 Rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  w stopionym  $\text{ZnCl}_2$   
 temperatura  $709^\circ\text{K}$

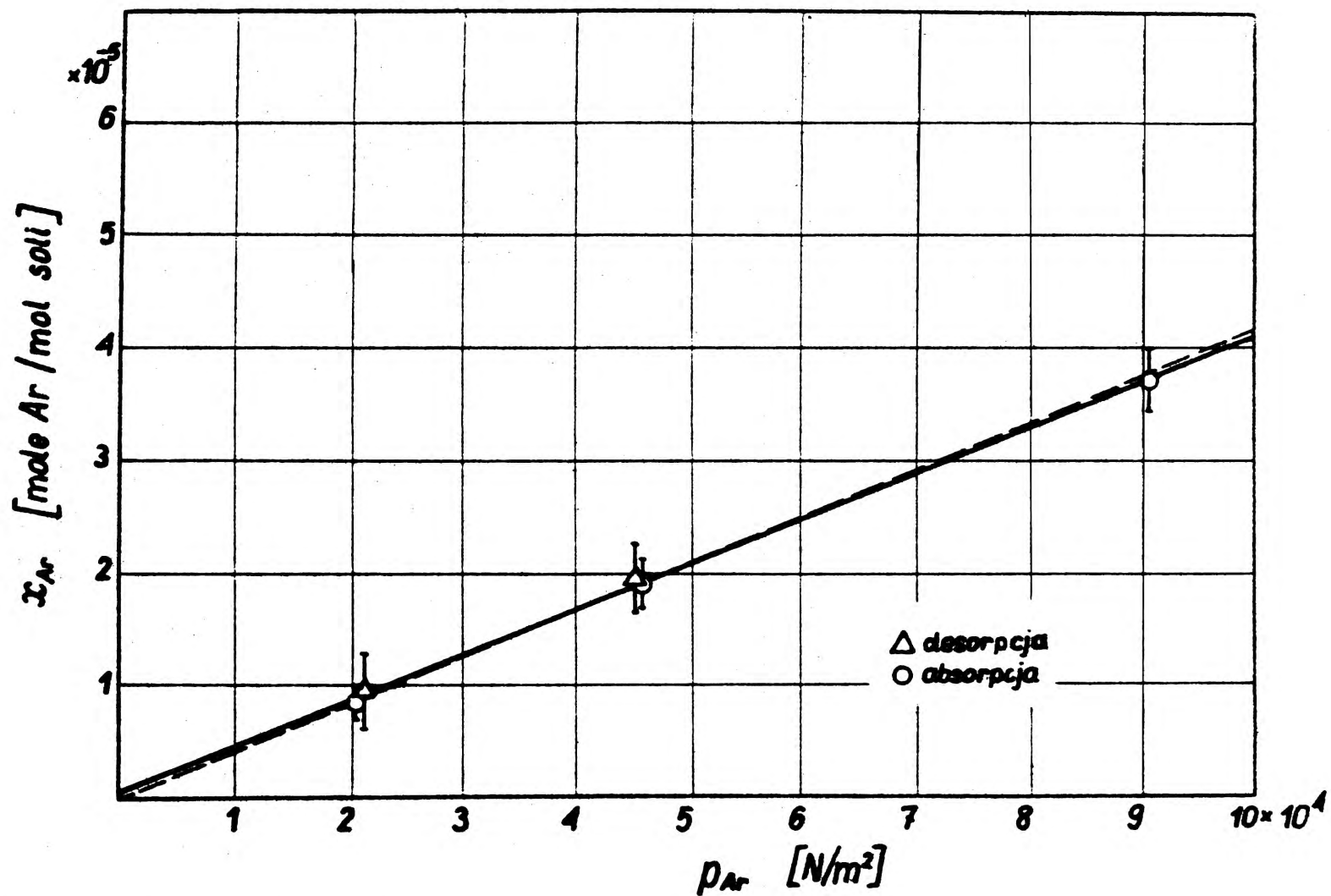


Rys.17. . Seria doświadczeń nr 27  
 Rozpuszczalność Ar w stopionym ZnCl<sub>2</sub>  
 temperatura 720°K

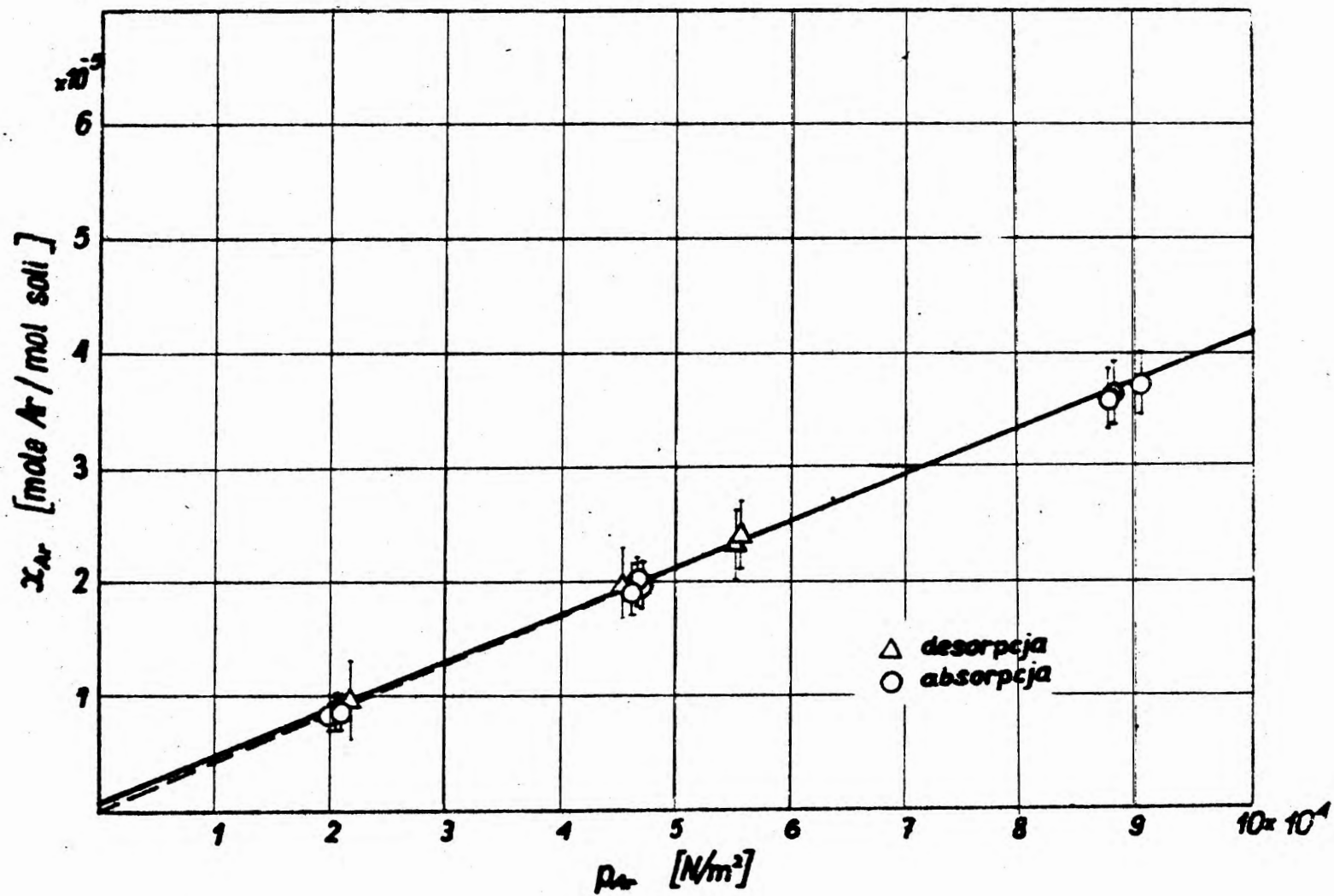


Rys.18. Seria doświadczeń nr 29  
 Rozpuszczalność Ar w stopionym  $ZnCl_2$   
 temperatura  $720^\circ K$

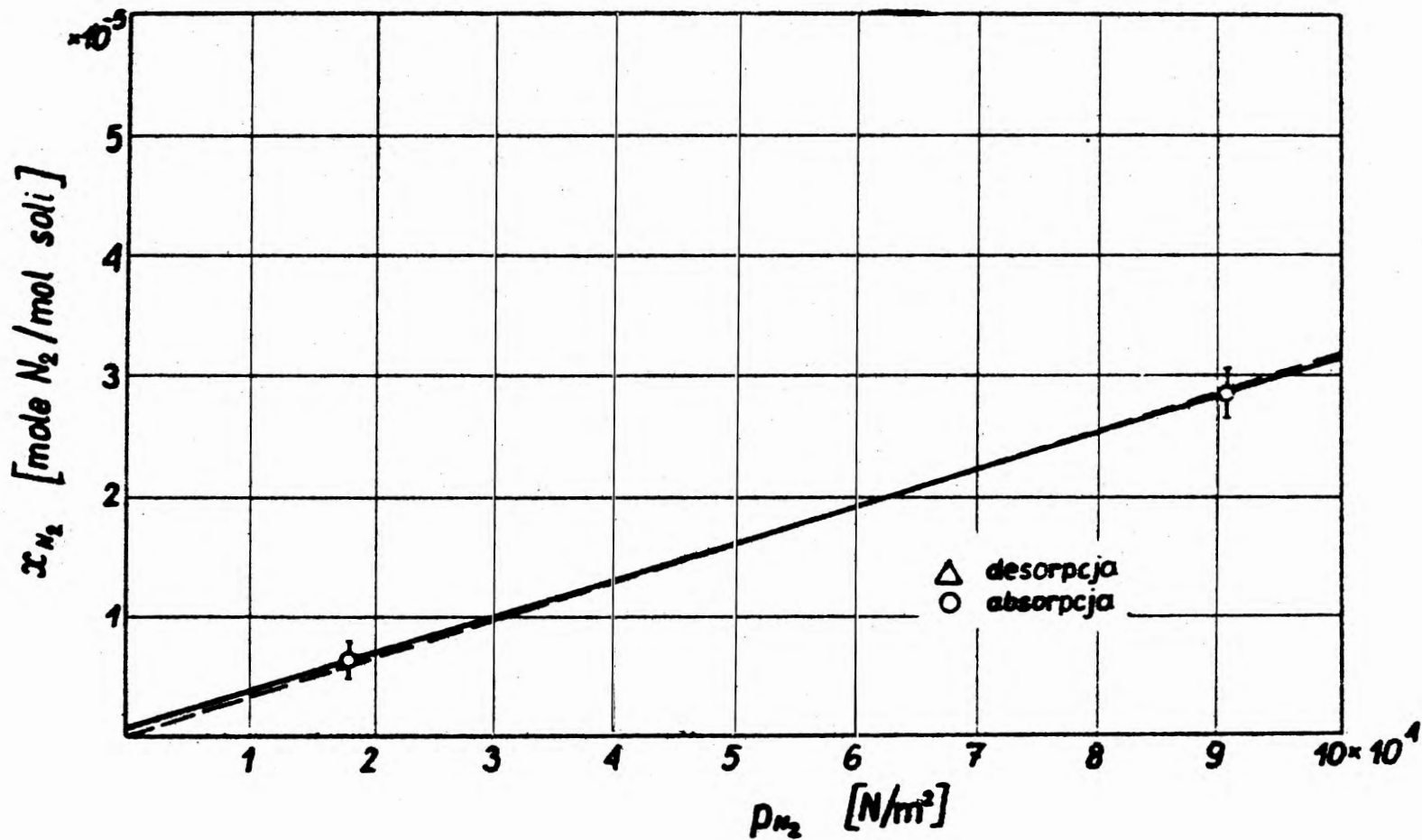




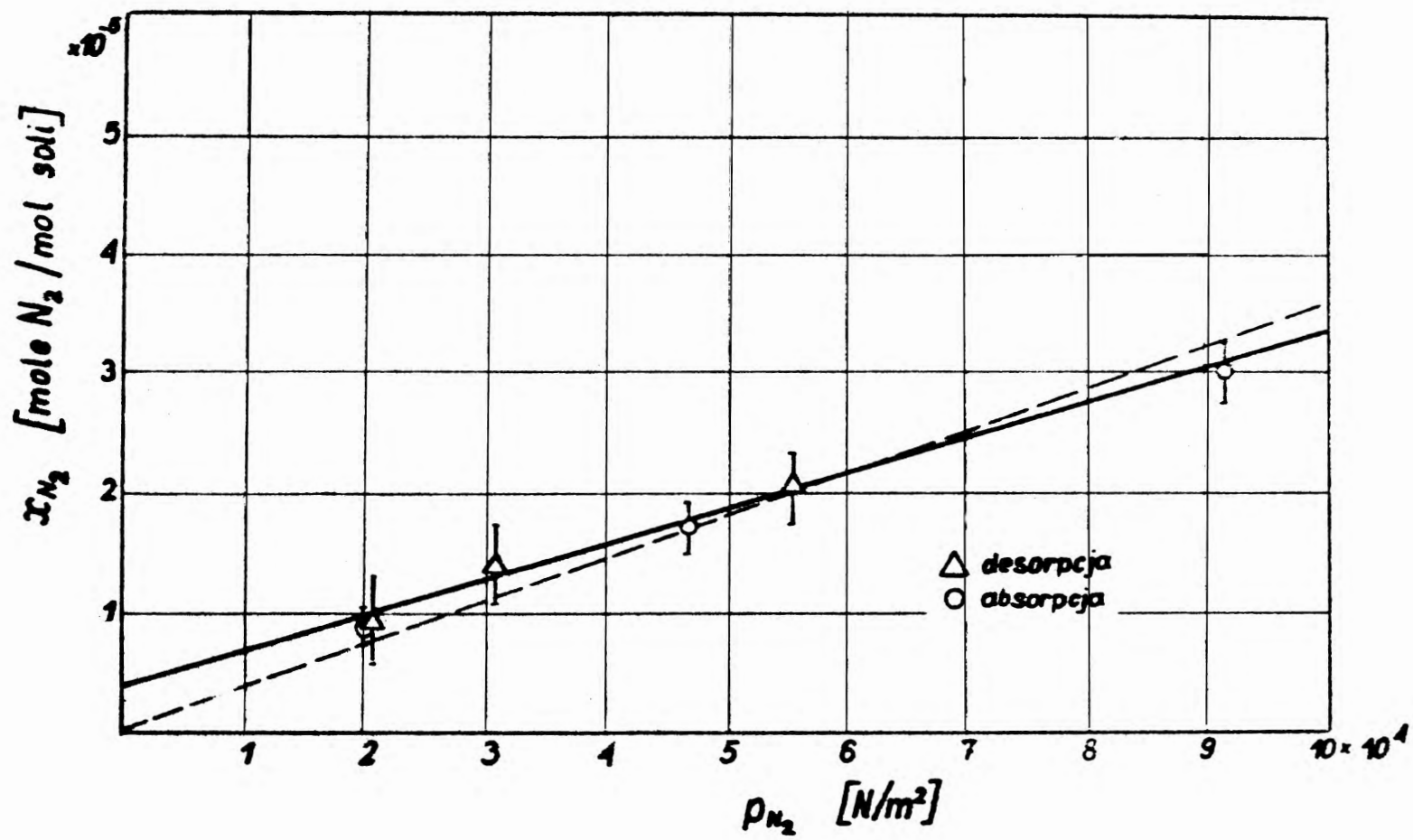
Rys.19. Seria doświadczeń nr 30  
 Rozpuszczalność Ar w stopionym ZnCl<sub>2</sub>  
 temperatura 720<sup>o</sup>K



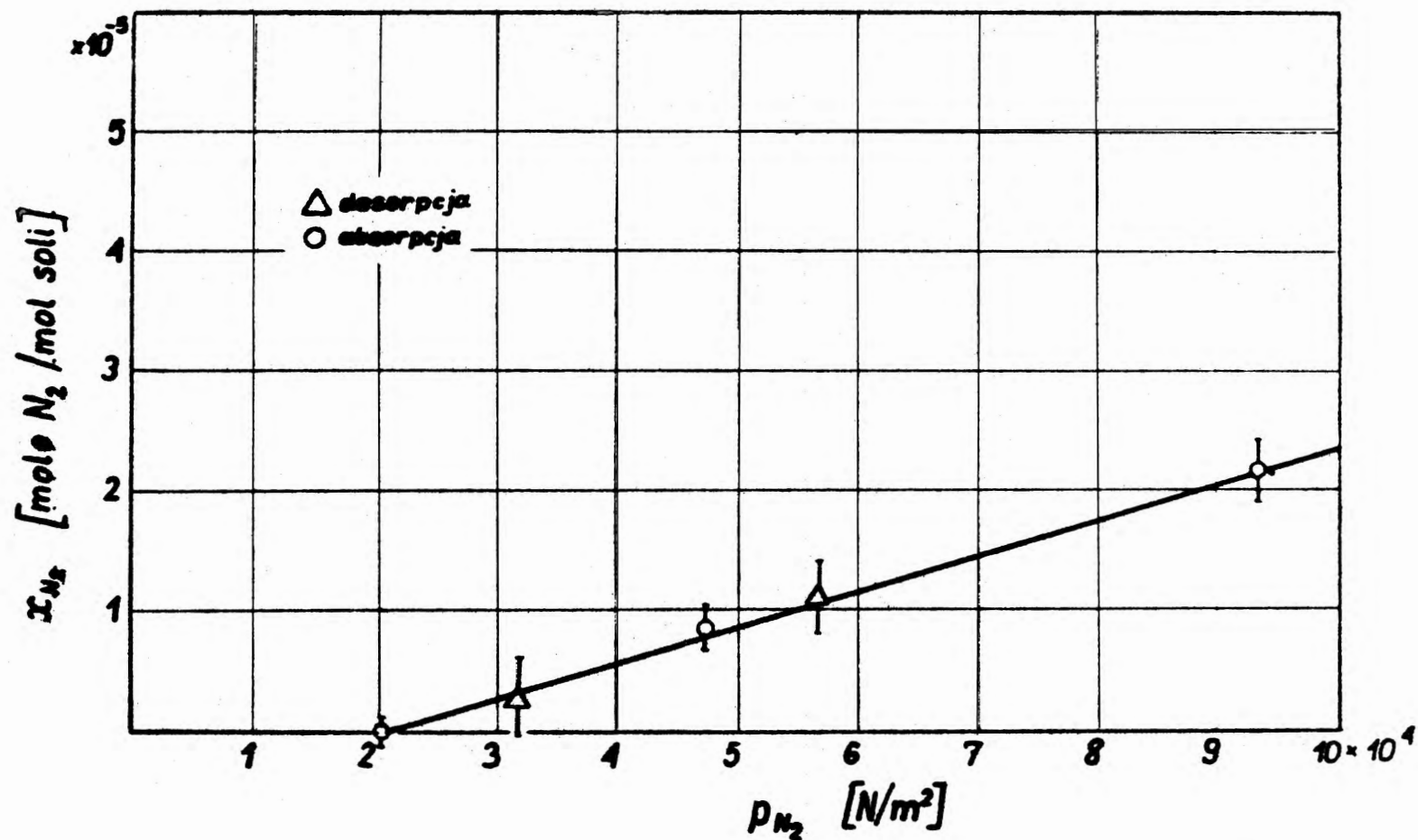
Rys.20. Serie doświadczeń nr 27, 29, 30  
 Rozpuszczalność w stopionym ZnCl<sub>2</sub>  
 temperatura 720



Rys.21. - Seria doświadczeń nr 15  
 Rozpuszczalność  $N_2$  w stopionym  $ZnCl_2$   
 temperatura  $720^\circ K$

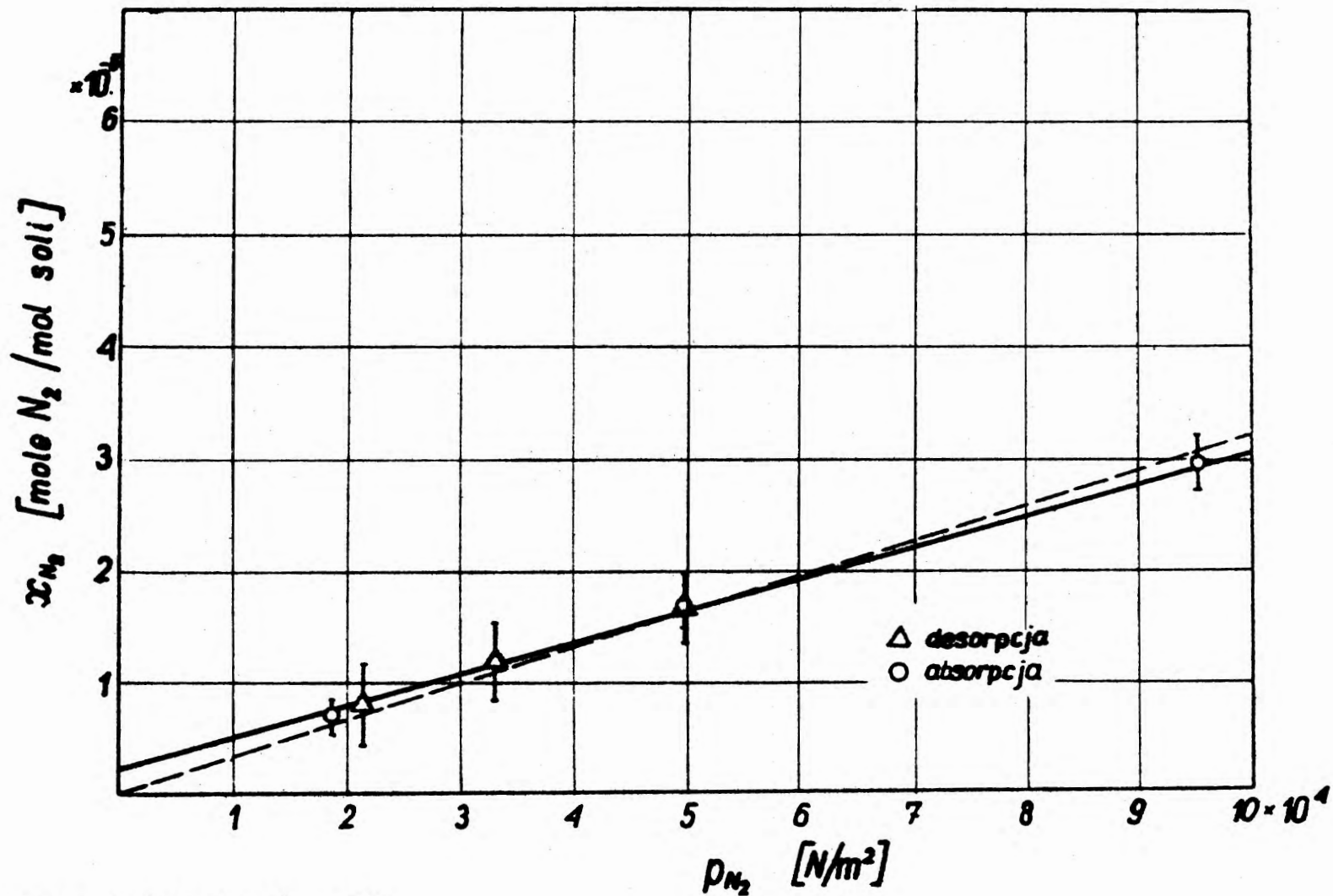


Rys.22. Seria doświadczeń nr 16  
 Rozpuszczalność  $N_2$  w stopionym  $ZnCl_2$   
 temperatura  $720^\circ K$



Rys.23.- Seria doświadczeń nr 19  
 Rozpuszczalność  $N_2$  w stopionym  $ZnCl_2$   
 temperatura  $720^\circ X$





Rys.24. Seria doświadczeń nr 31  
Rozpuszczalność  $N_2$  w stopionym  $ZnCl_2$   
temperatura  $720^\circ K$

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.104/73**



70000000014648