

В.В. Малишев ⁽¹⁾, професор, д.т.н.

А.І. Габ ⁽²⁾, доцент, к.х.н.

Л.В. Урсудяк ⁽²⁾, ст. викладач

М. Гон-Ескар ⁽³⁾, професор

ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВІВ І МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОДІВ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ,

⁽²⁾ Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ,

⁽³⁾ Інститут промислових термічних систем університету Прованс, м. Марсель, Франція

Выполнена термодинамическая оценка вероятности взаимодействия металлов VI-V группы и их соединений с кислородсодержащими соединениями углерода, бора, фосфора, серы. Показана возможность управления кислотно-основными свойствами вольфраматного расплава введением в него доноров или акцепторов кислородных ионов. Доказано существование равновесий между расплавами на основе вольфрамата натрия и электродами из металлов VI-V группы и их карбидов.

Виконано термодинамічну оцінку ймовірності взаємодій металів VI-V групи та їх сполук з кисневмісними сполуками вуглецю, бору, фосфору, сірки. Показана можливість управління кислотно-основними властивостями вольфраматного розплаву введенням до нього донорів або акцепторів кисневих іонів. Доведено існування рівноваги між розплавами на основі вольфрамату натрію й електродами з металів VI-V групи та їх карбідів.

Вступ. В електрохімії водних розчинів відомо про вплив кислотності розчинів, яка обумовлена концентрацією водневих іонів, на електрохімічну кінетику. Аналогічні хімічні рівноваги спостерігаються й в іонних розплавах. При цьому кислотність кисневмісного іонного розплаву визначається концентрацією іонів O^{2-} або значенням її логарифмічного показника $pO = -\lg[O^{2-}]$. Вплив кислотно-основних рівноваг на електрохімічну кінетику в галогенідно-оксидних розплавах вивчено у роботах [1,2]. Відзначається, що кислотно-основні реакції за участю оксианіонів супроводжуються утворенням кисневих іонів і відповідні електродні процеси відбуваються за схемою автоінгібування. Катодне відновлення оксианіонів здійснюється до металу в кислих електролітах у присутності акцепторів кисневих іонів.

Змінювання іонного складу оксидних розплавів на основі вольфраматів і молібдатів лужних і лужноземельних металів впливає як на електродні процеси та рівноваги, так і на склад катодних продуктів [3-6]. Так, залежно від кислотності (основності) розплаву на катоді можуть виділятися вольфрам, молібден, їхні сплави у всьому діапазоні складів, оксиди й сполуки з лужними або лужноземельними металами змінного складу типу бронз. Тому, можливість управління кислотно-основними властивостями цих розплавів має не тільки теоретичний, але й практичний інтерес.

Для змінювання кислотно-основних властивостей вольфраматних розплавів бу-ло обрано кисневмісні сполуки бору, вуглецю, фосфору й сірки, оксиди хрому, молібдену й вольфраму. З одного боку, такі сполуки є донорами або акцепторами кисневих іонів, і, змінюючи основність вольфраматних розплавів, полегшують або ускладнюють електричне виділення вольфраму. З іншого боку, вони одночасно можуть бути використані як

технологічно зручні джерела другого компонента під час синтезу боридів, карбідів і сульфідів металів VI-B групи для одержання сплавів та інтерметалідів.

Постановка завдання. Мета роботи – оцінка ймовірності взаємодії металів VI-B групи та їх сполук з кисневмісними компонентами вольфраматного розплаву та виявлення можливості існування рівноваг за участю електродів з металів VI-B групи та їх карбідів.

Досягнення мети роботи дасть можливість управляти кислотно-основними властивостями розплавів на основі вольфраму натрію для практичної реалізації електроосадження металів VI-B групи та їх сполук.

Методика експерименту. Ймовірність перебігу можливих реакцій взаємодії між металами VI-B групи, їх оксидами, карбідами, вольфраматами та кисневмісними сполуками бору, вуглецю, фосфору й сірки було оцінено у широкому температурному інтервалі на підставі виконаних розрахунків змінювання стандартної енергії Гіббса (ΔG_T). Для обчислення ΔG_T використовували літературні значення термодинамічних величин розглянутих сполук [7-9]. У разі відсутності відомостей про температурні залежності теплоємності в роботі [8] використовували метод розрахунку [10] та довідкові дані [9].

Як електрод для платино-кисневого електрода порівняння у вольфраматних розплавах було обрано розплав Na_2WO_4 -0,2 мол. % WO_3 . Надлишок акцептора кисневих іонів у ньому сприяє сталості потенціалу кисневого електрода, що необхідно для електрода порівняння. Методику вимірювання рівноважних потенціалів платино-кис-невих електродів докладно описано у роботах [4,5].

Для ідентифікації сполук у розплавах застосовували методи ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу охолоджених зразків. ІЧ-спектри одержували на спектрофотометрі «SPECORD 75 IR», рентгенограми – на рентгенівському дифрактометрі «ДРОН-4.0». Під час проведення ІЧ-спектроскопії керувалися її основами та методикою проведення, поданою в роботі [11].

Результати й обговорення

1. *Термодинамічна оцінка ймовірності взаємодії різних сполук з вольфраматними розплавами.* У літературі є мало відомостей про хімічні взаємодії вольфраматних розплавів з різними кисневмісними сполуками [12-14]. Нами було проведено термодинамічні розрахунки можливих реакцій взаємодії різних сполук з вольфрамом натрію. У табл. 1 наведено реакції, в основному, із значеннями $\Delta G_T < 0$. Видно, що із групи боровмісних кисневих сполук з вольфраматним розплавом ймовірно не повинен взаємодіяти метаборат натрію ($NaBO_2$). Під час взаємодії вольфраматного розплаву з оксидом бору (III) реакція переважно відбуватиметься за напрямком (1). Із групи фосфоровмісних кисневих сполук з вольфраматним розплавом не повинен взаємодіяти фосфат натрію Na_3PO_4 . Під час взаємодії оксиду фосфору (V) з вольфраматним розплавом реакція ймовірно буде відбуватися за напрямком (7), метафосфату натрію $NaPO_3$ – за напрямком (8). Із групи сірковмісних кисневих сполук з вольфраматним розплавом ймовірно не повинен взаємодіяти сульфат натрію. Реакції взаємодії карбонатів літію й натрію, диоксиду вуглецю з вольфраматними розплавами мають $\Delta G_T \gg 0$. Оксиди хрому (VI), молібдену (VI), вольфраму (VI) будуть взаємодіяти із цими розплавами з утворенням дивольфраматних сполук.

Хоча виконані термодинамічні розрахунки лише припускають можливість перебігу реакцій для вольфраматних розплавів, проте вони можуть бути досить корисними під час пояснення моделі іонного складу розплаву. Відповідно до розрахунків найбільш енергетично вигідними у більшості випадків є реакції з утворенням дивольфраматних сполук.

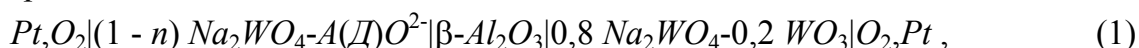
Таблиця 1 – Температурна залежність стандартної вільної енергії ΔG_T^0 реакцій взаємодії

вольфрамату натрію з кисневмісними сполуками елементів IV-VI груп

	Реакції	ΔG^0_T , кДж				
		298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	$2Na_2WO_4 + B_2O_3 = 2NaBO_2 + Na_2W_2O_7$	-48,62	-75,86	-92,72	-102,80	-112,67
2	$2Na_2WO_4 + 2B_2O_3 = Na_2B_4O_7 + Na_2W_2O_7$	-33,39	-34,81	-41,71	-53,68	-56,53
3	$2Na_2WO_4 + Na_2B_4O_7 = 4NaBO_2 + Na_2W_2O_7$	-40,71	-43,97	-51,17	-54,98	-58,83
4	$2Na_2WO_4 + 4NaBO_2 = Na_2B_4O_7 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$	-11,17	79,63	94,72	117,99	132,46
5	$4Na_2WO_4 + P_4O_{10} = 4NaPO_3 + 2Na_2W_2O_7$	-556,64	-413,46	-394,80	-375,76	-372,88
6	$8Na_2WO_4 + P_4O_{10} = 2Na_4P_2O_7 + 4Na_2W_2O_7$	-649,36	-527,43	-487,90	-427,56	-442,25
7	$12Na_2WO_4 + P_4O_{10} = 4Na_3PO_4 + 6Na_2W_2O_7$	-874,01	-769,35	-708,02	-647,35	-636,76
8	$2Na_2WO_4 + 2NaPO_3 = Na_4P_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-46,32	-56,94	-46,53	-36,32	-34,64
9	$2Na_2WO_4 + NaPO_3 = Na_3PO_4 + Na_2W_2O_7$	-16,56	-26,19	-15,52	-5,10	-3,18
10	$2Na_2WO_4 + Na_4P_2O_7 = 2Na_3PO_4 + Na_2W_2O_7$	-13,14	-4,56	-15,44	-26,07	-28,24
11	$2Na_2WO_4 + Na_3PO_4 = NaPO_3 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$	567,48	510,57	522,75	528,98	529,36
12	$2Na_2WO_4 + 2Na_3PO_4 = Na_4P_2O_7 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$	543,33	547,48	559,11	569,97	578,98
13	$2Na_2WO_4 + Na_2S_2O_7 = 2Na_2SO_4 + Na_2W_2O_7$	-26,27	-29,41	-30,58	-52,13	-55,81
14	$2Na_2WO_4 + 2Na_2SO_4 = Na_2S_2O_7 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$	32,09	49,54	71,57	97,03	110,00
15	$2Na_2WO_4 + Na_2CO_3 = CO_2 + Na_2W_2O_7 + 2Na_2O$	513,59	516,72	528,15	538,52	547,56
16	$2Na_2WO_4 + Li_2CO_3 = CO_2 + Li_2W_2O_7 + 2Na_2O$	537,94	450,62	448,86	446,28	443,34
17	$2Na_2WO_4 + CO_2 = Na_2W_2O_7 + Na_2CO_3$	-11,17	70,62	94,68	117,95	131,21
18	$2Na_2WO_4 + 2CrO_3 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-146,48				
19	$2Na_2WO_4 + CrO_3 = Na_2CrO_4 + Na_2W_2O_7$	-87,28				
20	$Na_2WO_4 + MoO_3 = Na_2MoO_4 + Na_2W_2O_7$	-44,35	-53,51	-47,49	-43,60	-37,74
21	$2Na_2WO_4 + 2MoO_3 = Na_2Mo_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-79,91	-94,77	-83,68	-70,12	-57,32
22	$Na_2WO_4 + WO_3 = Na_2W_2O_7$	-23,26	-32,30	-27,03	-23,93	-22,68

2. Підтвердження можливості управління кислотно-основними властивостями у вольфраматному розплаві потенціометричним методом, рентгенофазовим аналізом та ІЧ-спектроскопією охолоджених зразків. Для пояснення експериментальних залежностей поведінки вольфраматних розплавів за рівноважних і нерівноважних умов можна запропонувати наступну модель іонного складу таких розплавів. Розглядають кисневмісні сполуки як спряжені кислоти-основи. Припускають, що в розплаві Na_2WO_4 , в основному, перебувають існуючі в рівновазі між собою іони Na^+ , WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$, O^{2-} та їх можна розглядати як розплавлені полівольфраматні електроліти складу $2Na^+ + W_nO_{2n+1}^{2-}$, де $n > 1$. Пояснення зсування міжіонних рівноваг у цих розплавах є можливим за допомогою «квазіхімічного» підходу [3].

Під час додавання до вольфраматного розплаву кисневмісних сполук бору, фосфору, сірки, вуглецю, хрому, молібдену та вольфраму є можливим перебіг відповідних реакцій (див. табл. 1): для B_2O_3 – (1) і (2), для $Na_2B_4O_7$ – (3), P_2O_5 – (5)-(7), $NaPO_3$ – (8) і (9), $Na_4P_2O_7$ – (10), $Na_2S_2O_7$ – (13), CrO_3 – (18) і (19), MoO_3 – (20) і (21), WO_3 – (22). Оскільки карбонат-іон є основою ($CO_3^{2-} \Leftrightarrow CO_2 + O^{2-}$), карбонати натрію та літію, ймовірно, не будуть взаємодіяти з вольфраматним розплавом. Для вивчення змінювання активності іонів кисню в цьому розплаві можна використовувати електрохімічні комірки з кисневими електродами:



де $A(D)O^{2-}$ – акцептор (донор) кисневих іонів.

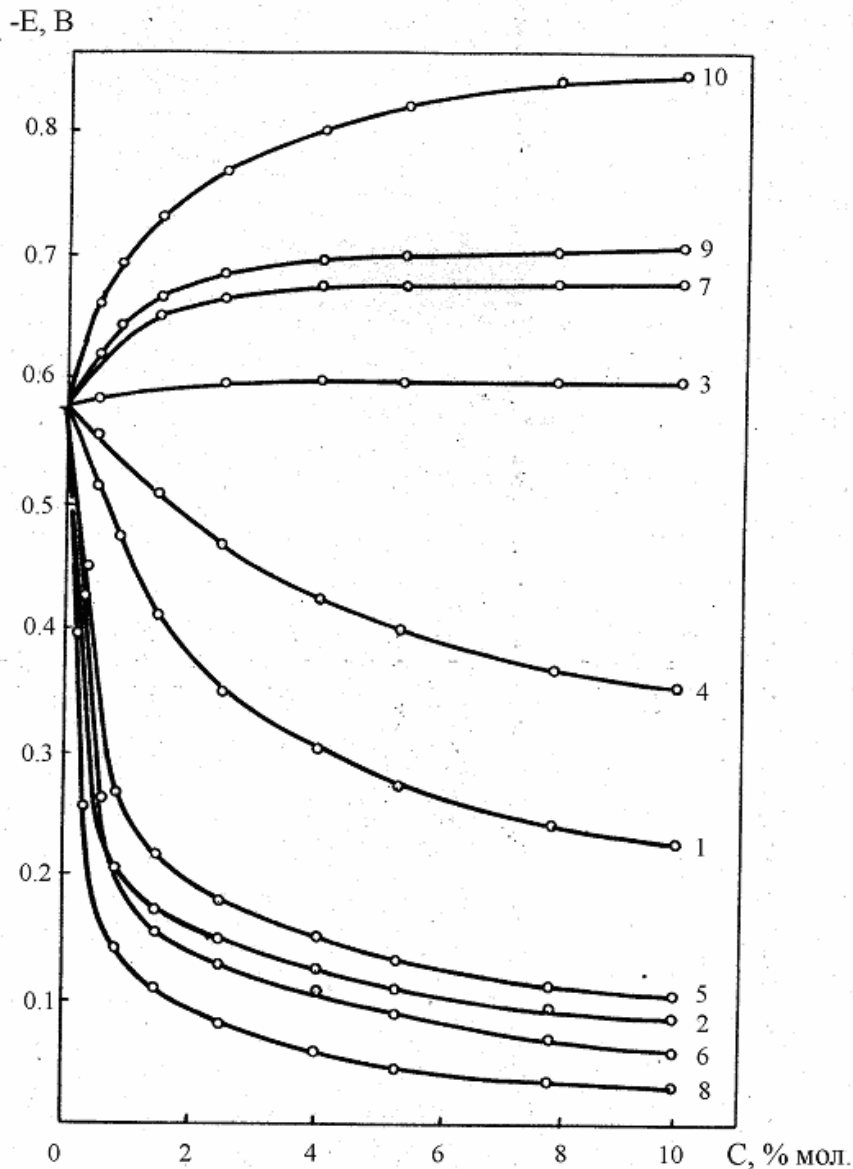


Рисунок 1 – Залежність рівноважних потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації B_2O_3 (1), $Na_2B_4O_7$ (2), $NaBO_2$ (3), P_2O_5 (4), $NaPO_3$ (5), $Na_4P_2O_7$ (6), Na_3PO_4 (7), $Na_2S_2O_7$ (8), Na_2CO_3 (9), Li_2CO_3 (10) у розплаві вольфрамату натрію ($T = 1173$ К)

При цьому один з електродів є напівзануреним до розплаву незмінного складу з відомою активністю кисневих іонів. Беручи до уваги, що дослідження проводили на повітрі за постійним парціальним тиском кисню над розплавом ($P(O_2) = 21,3$ кПа) та величина дифузійного потенціалу між досліджуваним розплавом і розплавом електрода порівняння є мізерно малою та відповідно до розрахунків не перевищує $3 \cdot 10^{-3}$ В (тому що в процесі переносу струму основну роль відіграють катіони лужного металу [15,16]); потенціал кисневого електрода практично визначається відношенням активностей іонів кисню в досліджуваному розплаві та розплаві електрода порівняння. За невеликої концентрації акцепторів кисневих іонів вольфраматний розплав складається в основному з іонів Na^+ , WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$ і O^{2-} . За високої концентрації акцептора необхідно також враховувати наявність іонів $W_3O_{10}^{2-}$, $W_4O_{13}^{2-}$ та інших складніших угруповань [3,14,17,18].

Із залежностей рівноважних потенціалів кисневого електрода від концентрацій кисневмісних сполук (рис. 1) слідує, що його значення зміщується в позитивну область під час введення до вольфраматного розплаву таких доданків як B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, P_2O_5 , $NaPO_3$,

$Na_4P_2O_7$, $Na_2S_2O_7$ і в негативну – під час додавання $NaBO_2$, Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 . Таким чином, перша група сполук виступає в ролі акцепторів кисневих іонів, а друга – донорів. Подібний хід залежностей можна пояснити, розглядаючи кисневмісні сполуки як спряжені кислоти-основи. У вольфраматному розплаві існує рівновага: $2 WO_4^{2-} \Leftrightarrow W_2O_7^{2-} + O^{2-}$ з константою рівноваги (K):

$$K = \frac{[WO_4^{2-}]^2}{[W_2O_7^{2-}][O^{2-}]} \quad (2)$$

Розглядають систему $Na_2WO_4-B_2O_3$ (табл. 1). Згідно з вольт-амперометричними дослідженнями [19], число грам-іонів $n(W_2O_7^{2-})$ дорівнює числу доданих молів $n(B_2O_3)$, тому що величина струму хвилі електровідновлення є прямо пропорційною концентрації B_2O_3 . З рівняння іонного балансу за вольфрамом, використовуючи методику розрахунків [20], одержують кінцеві рівняння залежності потенціалу кисневого електрода від концентрації оксиду бору:

$$E = E^* + \frac{2,3R \cdot T}{2F} \cdot \lg \frac{K \cdot nB_2O_3}{(1 - 2nB_2O_3)^2} = E^* + \frac{2,3R \cdot T}{2F} \cdot \lg \frac{nB_2O_3}{(1 - 2nB_2O_3)^2} ; \quad (3)$$

$$E = E^* + \frac{2,3R \cdot T}{2F} \cdot \lg \frac{K \cdot 2nB_2O_3}{(1 - 4nB_2O_3)^2} = E^* + \frac{0,69R \cdot T}{2F} \cdot \lg \frac{nB_2O_3}{(1 - 4nB_2O_3)^2} , \quad (4)$$

Згідно із співвідношеннями (3) і (4) передлогарифмічні коефіцієнти цих залежностей за температури 1173 К повинні складати 0,116 і 0,035 В відповідно. Із експериментальних даних слідує, що в досліджуваному діапазоні концентрацій оксиду бору передлогарифмічний коефіцієнт залежності (3) становить 0,111...0,120 В, а хід залежності (4) є нелінійним (рис. 2). Отже, можна зробити висновок, що в даній області концентрацій оксиду бору протікає реакція (2) (табл. 1). Термодинамічні розрахунки підтверджують такі висновки, що свідчить про правильну обрану іонну модель розплаву.

Значення константи K визначали спільним розв'язанням рівняння (3), взятого для двох значень потенціалу кисневого електрода у вольфраматі натрію й у розплаві Na_2WO_4 -1 мол. % B_2O_3 : $K = 10^{9,6}$, $n = 10^{-4,8}$, $E_{O^{2-}/O_2}^* = -1,060$ В. Одержані значення збігаються з даними робіт [3,4].

Аналогічні експерименти й розрахунки для акцепторів кисневих іонів $Na_2B_4O_7$, P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$, $Na_2S_2O_7$ показують, що в досліджуваному діапазоні концентрацій можливими є реакції (4), (7), (8), (10), (13) (табл. 1) з утворенням дивольфрамат-іонів у розплаві. Під час додавання до розплаву вольфрамату натрію оксидів CrO_3 , MoO_3 або WO_3 , відповідно до реакцій (18), (21) і (22), також можливе утворення дихромат-, димолібдат- і дивольфрамат-іонів. Це ще раз підтверджує правильність обраної моделі іонного складу розплаву.

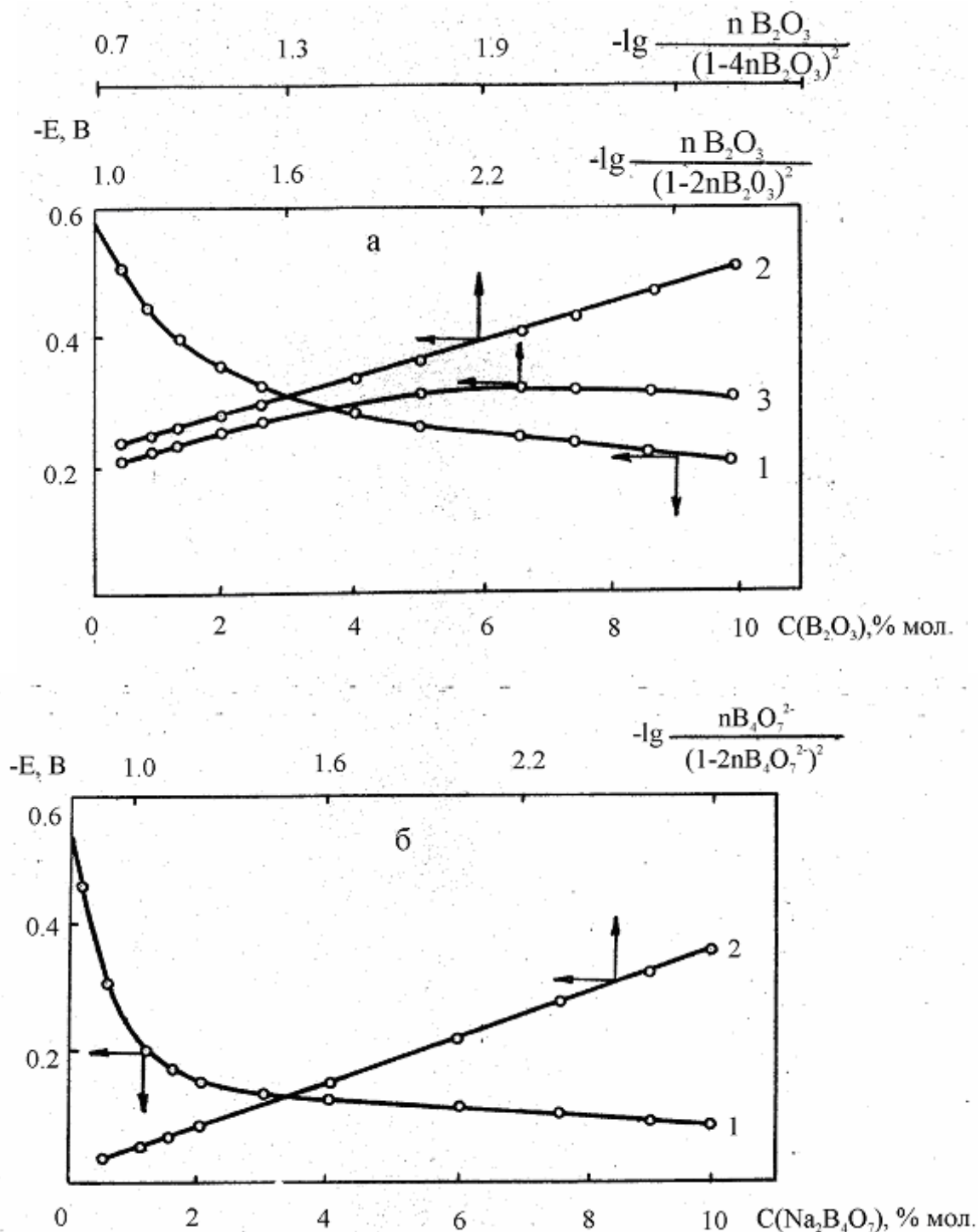


Рисунок 2 – Залежність потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації B_2O_3 (а) та $Na_2B_4O_7$ (б) і її аналіз у логарифмічних координатах

Для ідентифікації сполук тугоплавких металів у розплавах вольфраму натрію, що містять різні донори й акцептори кисневих іонів, порівнювали ІЧ-спектри та рентгенограми їх охолоджених зразків зі спектрами й рентгенограмами чистих речовин. У якості останніх використовували плави хімічних реактивів хроматів, молібдатів і вольфраматів. Плави дихроматів, димолібдатів і дивольфраматів одержували спіканням хроматів, молібдатів і вольфраматів з відповідними оксидами металів (VI). У результаті підтверджено можливість утворення димірних часток під час додавання до розплаву вольфраму натрію акцепторів кисневих іонів.

3. Термодинамічна оцінка можливості взаємодії металів VI-B групи, їх оксидів і карбідів з компонентами вольфраматно-карбонатних розплавів. Відомості про хімічну поведінку металів VI-B групи, їх оксидів і карбідів з вольфраматно-молібдатними розплавами містяться у роботах [4,12,13,17,18,22,23]. Одні автори вказують на значну корозію згаданих металів у цих розплавах, інші – на існування рівноваг між ними та розплавами певного складу. На сьогодні немає єдиної думки про склад цих розплавів і температурних інтервалів існування рівноваг. Тому певне значення може мати термодинамічний розрахунок енергії Гіббса можливих реакцій металів VI-B групи, їх оксидів і карбідів з вольфраматним (молібдатним) розплавом. Для розрахунків було обрано метали (хром, молібден, вольфрам) та їх сполуки (оксид хрому (III), оксиди молібдену й вольфраму (IV), карбіди молібдену й вольфраму). Ці речовини є продуктами електролізу вольфраматно-молібдатно-карбонатних систем і на електродах, виготовлених з них, передбачаються багатоелектронні рівноваги [3-6]. Розрахунки (табл. 2) показали, що метали VI-B групи з великою ймовірністю можуть взаємодіяти з вольфраматно-молібдатно-карбонатними розплавами (у табл. 2 наведені найімовірніші реакції з термодинамічної точки зору). При цьому найбільш імовірною формою існування іонів хрому, молібдену та вольфраму в розплаві будуть їх димірні комплекси. Взаємодія оксидів металів VI-B групи із цими розплавами є менш ймовірною. Метали VI-B групи та їх оксиди, очевидно, не будуть взаємодіяти з димірними формами ($\Delta G > 0$). Карбіди молібдену та вольфраму з великою ймовірністю можуть взаємодіяти з карбонатними розплавами й зі значно меншою – із дивольфраматно-ди-молібдатно-карбонатними.

4. Термодинаміка розплавлених електрохімічних систем з електродами з металів VI-B групи і їх карбідів. Під час перебігу в системі оборотного процесу за ізотермічних умов та сталого тиску змінювання енергії Гіббса (ΔG), ентальпії (ΔH) й ентропії (ΔS) пов'язані співвідношенням $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. З термодинаміки відомо, що

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

Тоді

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

Зниження енергії Гіббса електрохімічної системи дорівнює максимальній роботі ΔA , яку може здійснити система, а ця максимальна робота дорівнює добутку напруги системи на кількість електрики, тобто ZFE :

$$-\Delta G = \Delta A = ZFE \quad (7)$$

Здійснювана системою електрична робота може бути більшою, меншою або дорівнювати змінюванню ентальпії залежно від знаку температурного коефіцієнта напруження.

Як приклади розглянуто наступні електрохімічні системи з водними електролітами [21]: $Zn|ZnCl_{2(вод.)}, AgCl_{(мс.)}|Ag$ (7); $Pb|(CH_3COO)_2 Pb_{(вод.)}|| (CH_3COO)_2 Cu_{(вод.)}|Cu$ (8)
 $Hg|HgO, KOH||KCl, Hg_2Cl_2|Hg$ (9).

Значення ентальпії для хімічних реакцій у системах (7)-(9), що визначені з електрохімічних і термохімічних вимірювань, добре узгоджуються між собою. Це є одним із критеріїв оборотності наведених систем.

Як приклади для електрохімічних систем з розплавленими електролітами розглядають зворотні системи з електродами з металів VI-B групи та їхніх карбідів (табл. 3). Оборотність електрохімічних реакцій на відповідних металевих і карбідних

електродах $M(MO_2)|Na_2WO_4-MO_3(M-MO,W)$ [17,18,21-23], $Cr_2O_3|NaCl-Na_3AlF_6-K_2CrO_4$ [24], $M|NaCl-Na_3AlF_6-Na_2MO_4(M-Mo,W)$ [25-27], $Mo_2C|Na_2WO_4-MoO_3-Li_2CO_3$ [28], $WC|Na_2WO_4-WO_3-CO_2$ [29] – не має сумнівів. Застосовувані як електроди порівняння кисневі електроди $Pt(O_2)|Na_2WO_4-0,2 WO_3$ [17,18,22,23] і $Pt(O_2)|NaCl-Na_3AlF_6-0,1 Na_2MO_4(M-Cr,Mo,W)$ [30,31] у розплавлених середовищах, на відміну від водних розчинів, є оборотними електродами. Потенціал таких електродів визначається парціальним тиском кисню й активністю кисневмісних іонів. Для вимірювань під надлишковим тиском диоксиду вуглецю нами вперше застосовано оборотний вольфрамовий електрод порівняння $W|Na_2WO_4-0,2 WO_3$, потенціал якого не залежить від тиску [17,22], а визначається активністю іонів вольфраму. Дифузійний потенціал на межі двох розплавлених фаз для цих електродів порівняння у разі використання $\beta-Al_2O_3$ діафрагм є мізерно малим і не впливає на значення напруг систем.

Таблиця 2 – Температурна залежність стандартної вільної енергії ΔG^0_T реакцій взаємодії металів VI-B групи, їх оксидів і боридів з компонентами вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавів

№ п/п	Реакції	ΔG^0_T , кДж				
		298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	$Cr + 1,5O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2CrO_4 + Na_2W_2O_7$	-592,27	-465,96	-435,66	-406,85	-375,87
2	$2Cr + 3O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-1156,53	-873,23	-814,11	-755,30	-705,00
3	$Mo + 1,5O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2MoO_4 + Na_2W_2O_7$	-712,49	-571,40	-541,42	-513,81	-490,34
4	$2Mo + 3O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2Mo_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-1416,16	-1130,55	-1071,51	-1012,90	-962,94
5	$W + 1,5O_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2W_2O_7$	-787,35	-642,63	-612,74	-583,38	-562,14
6	$2CrO_3 + 2Na_2WO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-131,37	-409,81	-365,01	-320,62	-284,88
7	$CrO_3 + 2Na_2WO_4 = Na_2CrO_4 + Na_2W_2O_7$	-79,73	-234,25	-211,19	-109,51	-165,81
8	$MoO_2 + 2Na_2WO_4 + 0,5O_2 = Na_2MoO_4 + Na_2W_2O_7$	-179,38	-145,33	-132,45	-121,75	-115,00
9	$2MoO_2 + 2Na_2WO_4 + O_2 = Na_2Mo_2O_7 + Na_2W_2O_7$	-349,95	-278,42	-253,57	-228,78	-212,27
10	$2WO_2 + 2Na_2WO_4 + O_2 = 2Na_2W_2O_7$	-506,92	-435,57	-410,64	-398,45	-378,21
11	$2Mo + 3O_2 + 2Na_2CO_3 = Na_2Mo_2O_7 + CO_2$	-1404,99	-1201,20	-1166,23	-1130,07	-1095,40
12	$2Mo + 3O_2 + 2Li_2CO_3 = Li_2Mo_2O_7 + CO_2$	-1346,26	-1133,77	-1096,83	-1035,42	-1013,50
13	$2W + 3O_2 + Na_2CO_3 = Na_2W_2O_7 + CO_2$	-1563,53	-1355,93	-1320,19	-1208,73	-1256,74
14	$2W + 3O_2 + Li_2CO_3 = Li_2W_2O_7 + CO_2$	-1521,37	-1318,91	-1301,16	-1263,51	-1233,34
15	$Mo_2C + 4O_2 + Na_2CO_3 = Na_2Mo_2O_7 + 2CO_2$	-1573,47	-1356,45	-1318,31	-1279,68	-1240,80
16	$Mo_2C + 4O_2 + Li_2CO_3 = Li_2Mo_2O_7 + 2CO_2$	-1514,74	-1287,01	-1248,92	-1204,23	-1158,90
17	$2WC + 5O_2 + Na_2CO_3 = Na_2W_2O_7 + 3CO_2$	-2031,25	-1845,69	-1812,43	-1783,34	-1753,60
18	$2WC + 5O_2 + Li_2CO_3 = Li_2W_2O_7 + 3CO_2$	-2002,93	-1815,67	-1780,64	-1750,37	-1701,28
19	$Mo_2C + 4O_2 + 3Na_2CO_3 + Na_2Mo_2O_7 = 4Na_2MoO_4 + 4CO_2$	-274,94	-263,83	-265,77	-269,27	-268,35
20	$WC + 3O_2 + Na_2CO_3 + Na_2W_2O_7 = 3Na_2WO_4 + 2CO_2$	-294,92	-261,63	-259,93	-258,56	-254,03

Умови вимірювань (склад розплавів, матеріали електродів, температура) та експериментальні дані (значення ЕРС розплавлених систем, які досліджували та їх температурних коефіцієнтів) взяті з одержаних нами даних [17,18, 22-29]. Значення $\Delta H_{термод}$ взято з термодинамічних довідників [7-9] і наших вимірювань [18].

Системи (1,3, 6-10) мають негативний температурний коефіцієнт і реакції в них відбуваються зі зменшенням ентальпії (екзотермічні реакції). Електрична робота, яку можуть здійснити такі системи, менша, ніж ΔH . Розрахунки дають значення змінювання ентальпії систем, дуже близькими до відповідних значень ΔH , одержаних з термохімічних вимірювань. У системі (1) 88,5 % виділюваної теплоти витрачається на здійснення електричної роботи, а 11,5 % розсіюється або нагріває систему. У системах (3, 6-10) на електричну роботу перетворюється відповідно 84,8; 38,3; 26,4; 30,9; 92,0 і 60,2 % від теплоти, що виділяється. Температурний коефіцієнт напруження систем (2,4,5,11) і (12) є позитивним. Відповідно до цього на електричну роботу перетворюється не тільки вся

теплота, що виділяється під час перебігу реакції, але й частина теплоти, поглиненої з навколишнього середовища. Значення ентальпії, що визначено з електрохімічних і термохімічних вимірювань, добре узгоджуються один з одним. Їх відповідність є одним із критеріїв оборотності досліджуваних електрохімічних систем.

Таблиця 3 – Перевірка рівняння Гіббса-Гельмгольца для рівноважних (оборотних) систем з металевими й карбідними електродами

Електрохімічна система	Хімічна реакція	Z	E, В	ΔG , кДж/моль	ZFT	ΔH , кДж/моль	
						електрохім. вимір.	термод. вимір.
$Mo Na_2WO_4-MoO_3 Na_2WO_4-0,2WO_3 O_2,Pt$	$Mo + 1,5O_2 = MoO_3$	6	1,025	-593,5	-77,4	-670,9	-675,8
$MoO_2 Na_2WO_4-MoO_3 Na_2WO_4-0,2WO_3 O_2,Pt$	$MoO_2 + 0,5O_2 = MoO_3$	2	0,915	-176,6	84,9	-91,7	-99,9
$W Na_2WO_4-WO_3 Na_2WO_4-0,2WO_3 O_2,Pt$	$W + 1,5O_2 = WO_3$	6	1,195	-691,9	-123,7	815,6	-825,1
$WO_2 Na_2WO_4-WO_3 Na_2WO_4-0,2WO_3 O_2,Pt$	$WO_2 + 0,5O_2 = WO_3$	2	1,065	-205,5	28,3	-177,2	-188,5
$Cr_2O_3 Na_2WO_4-CrO_3 Na_2WO_4-0,2WO_3 O_2,Pt$	$Cr_2O_3 + 1,5O_2 = 2 CrO_3$	3	0,785	-227,3	201,1	-26,3	-27,9
$Cr_2O_3 NaCl-Na_3AlF_6-K_2CrO_4 NaCl-K_2CrO_4 O_2,Pt$	$Cr_2O_3 + 2K_2O + 1,5O_2 = 2K_2CrO_4$	3	0,305	-88,3	-142,2	-230,5	-223,2
$Mo NaCl-Na_3AlF_6-Na_2MoO_4 NaCl-Na_2MoO_4 O_2,Pt$	$Mo + Na_2O + 1,5O_2 = Na_2MoO_4$	6	0,490	-283,7	-790,8	-1074,5	-1100,8
$W NaCl-Na_3AlF_6-Na_2WO_4 NaCl-Na_2WO_4 O_2,Pt$	$W + Na_2O + 1,5O_2 = Na_2WO_4$	6	0,530	-309,8	-693,9	-1003,7	-1015,9
$Mo_2C Na_2WO_4-MoO_3-Li_2CO_3 Na_2WO_4-0,2WO_3 O_2,Pt$	$Mo_2C + 4O_2 = 2MoO_3 + CO_2$	16	1,020	-1574,9	-136,6	-1711,5	-1696,8
$WC Na_2WO_4-WO_3-CO_2 O_2,Pt$	$WO_3 + CO_2 = WC + 2,5O_2$	10	0,690	-665,9	-441,0	-1106,9	-1123,0
$WC Na_2WO_4-WO_3-CO_2 Na_2WO_4-0,2WO_3$	$CO_2 = C + 0,5O_2$	4	0,170	-65,6	-321,8	-387,4	-395,0
$Mo_2C Na_2WO_4-MoO_3-Li_2CO_3Li_2CO_3 Na_2WO_4-0,05MoO_3 Mo$	$Li_2CO_3 = C + Li_2O + O_2$	4	0,115	-44,4	-548,3	-592,7	-603,6

Висновки

1. На основі проведених термодинамічних розрахунків оцінено ймовірність перебігу можливих реакцій взаємодії між металами VI-B групи, їх оксидами, карбідами, вольфрамом натрію та кисневмісними сполуками бору, вуглецю, фосфору й сірки.

2. Електрохімічними та структурними методами одержано експериментальне підтвердження можливості регулювання кислотно-основних властивостей вольфрамового розплаву зазначеними сполуками.

3. Кореляцією значень величин, одержаних з електрохімічних вимірювань і термодинамічних розрахунків доведена можливість існування рівноважних (оборотних) систем з електродами з металів VI-B групи і їх карбідів.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов / Ю. К. Делимарский. – Киев: Наукова думка, 1980. – 328 с.
2. Кинетические волны в полярографии расплавленных солей / Ю. К. Делимарский, В. И. Шаповал, В. Ф. Грищенко, Л. И. Зарубицкая // ДАН СССР. – 1972. – Т. 205. – С. 879-881.
3. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
4. Барабошкин А. Н. Электрохимическое поведение вольфрама в вольфраматных расплавах / А. Н. Барабошкин, В. П. Бычкин // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – С. 579-585.
5. Многоэлектронные равновесия и процессы электровосстановления оксианионов тугоплавких металлов VI-A группы и неметаллов в ионных расплавах / В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова [и др.] // Украинский химический журнал. – 1994. – Т. 60. – С. 37-47.
6. Malyshev V. V. High-temperature electrochemical synthesis of refractory metal-nonmetal compounds in ionic melts / V. V. Malyshev, I. A. Novoselova, V. I. Shapoval // Molten Salts Bulletin Sels Fonds. – 1997. – Vol. 63. – P. 2-8.
7. Термические константы веществ. Справочник. – М.: ВИНТИ, 1965. – 1982 с.
8. Наумов Г. В. Справочник термодинамических величин / Г. В. Наумов, В. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
9. JANAF Thermochemical Tables. – Nat. Bureau Stand., USA, 1971. – 495 p.
10. Theoretical foundation of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts / Novo-selova I.A., Malyshev V.V., Shapoval V.I. [et al.] // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. – 1997. – Vol. 31. – P. 253-262.
11. Narimoto K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Narimoto. – New-York – London: John Wiley & Sons Inc., 1963. – 261 p.
12. Дробышева Т. И. Химические взаимодействия в вольфраматных расплавах / Т. И. Дробышева, И. А. Богадерсова, И. Г. Рыбкина // Неорганические материалы. – 1975. – Т. 11. – С. 1056-1059.
13. Махасоев М. В. Диаграммы состояния молибденовых и вольфрамовых систем / М. В. Махасоев, Ф. Г. Алексеев, В. И. Луцык. – Новосибирск: Наука, 1978. – 320 с.
14. Косолапова Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Т. Я. Косолапова Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 694 с.
15. Кох Е. А. Диффузионные потенциалы в гальванических элементах типа $Me | \text{раствор } Me^{2+}$ в расплаве $MeCl$ || расплав $MeCl|Cl_2, C$ / Е. А. Кох, И. В. Смирнов // Труды института электрохимии УФАН СССР. – 1967. – Т. 10. – С. 15-20.
16. Иванов А. В. Электроперенос ионов в расплавах систем Na_2O-MoO_3 и Na_2O-WO_3 / А. В. Иванов, Д. А. Мусакин, В. П. Шведов // Журнал прикладной химии. – 1973. – Т. 46. – С. 1120-1123.
17. Афоничкин В. К. Равновесные электродные потенциалы вольфрама в расплавах системы $Na_2WO_4-WO_3$ / В. К. Афоничкин, В. Н. Леонтьев, В. Е. Комаров // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – С. 341-347.
18. Малышев В. В. Равновесные электродные потенциалы молибдена в расплавах системы $Na_2WO_4-MoO_3$ / В. В. Малышев, В. И. Шаповал, В. В. Соловьев // Украинский химический журнал. – 2000. – Т. 66. – С. 13-17.
19. Электровосстановление оксианионов вольфрама (VI) на фоне расплава вольфрамат натрия-оксид бора / В. В. Малышев, Н. Н. Ускова, С. Ю. Сарычев, В. И. Шаповал // Украинский химический журнал. 1996. – Т. 62. – С. 112-115.
20. Электрохимическое поведение платино-кислородного и вольфрамового электродов в расплаве вольфрамат натрия-оксид бора в равновесных условиях / В. В. Малышев, Н. Н. Ускова, С. Ю. Сарычев, В. И. Шаповал // Украинский химический журнал. – 1996. – Т. 62. – С. 103-107.
21. Ротинян А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.
22. Хватов А. Ю. Изучение состава вольфраматного расплава методом ЭДС / А. Ю. Хватов, А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – С. 1657-1660.

23. Особенности электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) на фоне вольфраматного расплава / В. И. Шаповал, А. Н. Барабошкин, Х. Б. Кушхов, В. В. Малышев. // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – С. 942-946.
24. Высокотемпературный электрохимический синтез силицидов хрома в галогенидно-оксидных расплавах / В. В. Малышев, Х. Б. Кушхов, В. И. Шаповал, С. Г. Гасвиани // Украинский химический журнал. – 1993. – Т. 59. – С. 740-743.
25. Кушхов Х. Б. Влияние фторид- и фторалюминат-ионов на электровосстановление молибдат-иона в хлоридно-фторидных расплавах / Х. Б. Кушхов, В. В. Малышев, В. И. Шаповал // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57. – С. 375-379.
26. Влияние фторид- и фторалюминат-ионов на электровосстановление вольфрамат-иона в хлоридно-фторидных расплавах / Х. Б. Кушхов, В. И. Шаповал, С. Г. Гасвиани, А. А. Тищенко // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – С. 152-156.
27. *Malyshev V. V.* High-temperature electrochemical synthesis of tungsten and molybdenum borides in chloride-cryolite-oxide melts / *V. V. Malyshev, V. I. Shapoval* // Chem. Papers. – 1998. – Vol. 52. – P. 86-91.
28. Reversible electrochemical synthesis on the base of refractory metal and their metal-like compound electrodes in ionic melts / *V. V. Malyshev, I. A. Novoselova, A. E. Finadorin, V. I. Shapoval* // In: Refractory metals in molten salts, NATO advanced research workshop, Apatity, 1997. – P. 52.
29. Особенности электрохимического восстановления поливалентных расплавов под избыточным давлением двуокиси углерода / Х. Б. Кушхов, И. А. Новоселова, В. И. Шаповал, А. А. Тищенко // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – С. 779-784.
30. Делимарский Ю. К. Электродная функция платины в расплавленных солях / Ю. К. Делимарский, А. А. Колотий, В. Ф. Грищенко // Украинский химический журнал. – 1961. – Т. 27. – С. 760-766.
31. Делимарский Ю. К. Об электродной функции платинового электрода в расплавленной эвтектической смеси NaF-Na₃AlF₆ / Ю. К. Делимарский, Н. А. Павленко, Н. В. Власюк // Украинский химический журнал. – 1966. – Т. 32. – С. 669-672.

Стаття надійшла до редакції 13.09.2010 р.
Рецензент, проф. О.А. Крупа