

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРАЛЬСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИВТЭ УрО РАН)

## НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА  
ТЕРМОДИНАМИКУ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ И ЛИКВИДУС  
ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

по результатам подготовленной  
научно-квалификационной работы (диссертации)

**ФИО:** Давыдов Александр Георгиевич

**Направление подготовки:** 04.06.01 Химические науки

**Профиль (направленность) программы:** 02.00.04 Физическая химия

**Структурное подразделение:** Лаборатория расплавленных солей

Аспирант \_\_\_\_\_ / Давыдов А.Г. /  
  
подпись

Научный руководитель \_\_\_\_\_ / Ткачев Н.К. /  
  
подпись

Руководитель структурного подразделения \_\_\_\_\_ / Ткачев Н.К. /  
  
подпись

Екатеринбург, 2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Практический интерес к расплавленным солевым системам, в частности к расплавам галогенидов щелочных металлов, обусловлен их широким применением в различных промышленных областях, таких как производство легких металлов, электро-рафинирование, переработка отходов, ядерные технологии и т.д. [1–4]. В последнее время все большее внимание сосредоточено на использовании галогенидных расплавов для создания жидкосолевых ядерных реакторов [3–5]. Предлагаются схемы переработки отработавшего ядерного топлива с помощью солевых расплавов [4, 6]. Расплавленные соли успешно используются в технологиях солнечной энергетики [3, 4]. Продолжают развиваться и совершенствоваться технологии работы высокотемпературных источников тока [4, 5]. При этом в вопросах, связанных с материаловедением и технологиями процессов, одними из ключевых являются сведения о термодинамической стабильности и границах существования фаз. Поэтому данные по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям в солевых системах представляют большой интерес для различных направлений промышленности, в том числе для электрохимии, металлургии, энергетики.

Вследствие большой востребованности расплавленных электролитов наблюдается развитие теоретических и модельных подходов к описанию их физико-химических свойств и фазовых равновесий [4, 7–11]. Наиболее распространенным в этом направлении исследований является метод термодинамического моделирования, основанный на использовании феноменологической модели субрегулярных растворов и поиске параметров с помощью баз данных по термодинамическим характеристикам и фазовым равновесиям простых систем для расчета свойств многокомпонентных смесей [12]. Наиболее уязвимым местом метода является возрастание числа подгоночных параметров с увеличением сложности системы, в результате чего достоверность оценки снижается при описании более сложных систем.

Из-за бурного роста вычислительных ресурсов стало возможным численное описание свойств солевых систем, основанное на определенном сочетании методов *ab initio* и молекулярной динамики [13, 14]. Была разработана модель поляризуемых ионов (polarizable ion model – PIM), в рамках которой распределение электронной плотности и поляризуемости ионов в расплаве вычисляются в зависимости от их окружения [14–16]. Это существенно повышает точность описания термодинамических и транспортных свойств солевого расплава, их изменений с химическим составом и температурой. Однако указанный прогресс в области компьютерного моделирования до сих пор не был применен к задаче описания и анализа влияния различных видов межионных взаимодействий (например, взаимодействия заряда одного иона с электронными оболочками других ионов) на термодинамические характеристики расплавленных солей с позиции простых моделей статистической термодинамики.

Статистико-термодинамический подход, во-первых, в отличие от методов термодинамического моделирования имеет микроскопическое обоснование, а, во-вторых, позволяет значительно снизить потребность в вычислительных ресурсах по сравнению с методами на основе молекулярной динамики и квантово-химических расчетов. При этом важно понимать, что для корректного описания свойств расплавленных солей помимо основного кулоновского взаимодействия необходимо учитывать и эффекты второго порядка, связанные с заряд-дипольными (индукционными), диполь-дипольными (дисперсионными) и заряд-квадрольными взаимодействиями между ионами [16, 17]. Применение статистико-термодинамического подхода к описанию обсуждаемых дополнительных поляризационных эффектов, рассматриваемых на основе аналитических моделей, кроме того, обеспечивает наилучшее понимание природы изучаемых явлений и позволяет провести анализ наблюдаемых закономерностей изменения отдельных вкладов во взаимодействия в зависимости от минимального набора исходных параметров теории: ионных радиусов и поляризуемостей [17].

## **Цели и задачи исследования**

Целью настоящего исследования является теоретическое описание экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам расплавов галогенидов щелочных металлов.

Для достижения цели были сформулированы следующие задачи:

1. С помощью термодинамической теории возмущений, построенной на базе системы сравнения многокомпонентной смеси заряженных твердых сфер, разработать модель для учета дополнительных поляризационных эффектов в межионное взаимодействие расплавленных солей.

2. Провести оценку и сопоставление величины вклада различных видов поляризационных эффектов (заряд-дипольной или ион-дипольной добавки, лондоновского дисперсионного термина, заряд-квадрупольного вклада) в межионные взаимодействия щелочно-галогидных расплавов.

3. В рамках разработанной модели провести расчеты и проанализировать закономерности изменения различных вкладов в свободную энергию, энтальпию, энтропию и теплоемкость расплавленных галогенидов щелочных металлов в зависимости от катион-анионного состава.

4. На основе предложенного варианта термодинамической теории возмущений и модели ионного кристалла провести расчеты фазовых равновесий «расплав-кристалл» в галогенидах щелочных металлов и их бинарных эвтектических смесях с общими катионами и анионами.

5. Проанализировать влияние индукционного вклада в межионное взаимодействие на термодинамические характеристики расплавленных галогенидов щелочных металлов и положение равновесия между расплавом и кристаллом на фазовых диаграммах их бинарных смесей с общими ионами.

**Объектами** данного исследования являются расплавленные галогениды щелочных металлов и их бинарные смеси с общими ионами. **Предметом** исследования является изучение влияния взаимодействий зарядов и индуцированных диполей в расплавах на термодинамику жидкого состояния и ликвидус в галогенидах щелочных металлов.

## Теоретическая и методологическая основы исследования

Настоящее исследование опирается на современные представления статистической теории и квантовой механики ионных систем. Расплав рассматривается как классическая электронейтральная ионная жидкость, в которой взаимодействие ионов друг с другом описывается в парном приближении. Отталкивательная часть парного потенциала во всей работе рассматривается в виде сингулярного отталкивания твердых сфер. Короткодействующая и далекодействующая часть парного потенциала, описывающая взаимодействие ионов как систем с деформируемыми электронными оболочками, рассматривается посредством квантово-механической теории возмущений.

В первом порядке теории возмущений для энергии ионов, разделенных расстоянием  $R$ , отличен от нуля только кулоновский диагональный терм. Во втором порядке неравны нулю несколько недиагональных вкладов, первый по значимости из которых описывает взаимодействие точечного заряда одного иона, в основном, с  $p$ -состояниями другого иона ( $\sim R^{-4}$ ). Далее следуют лондоновский терм и заряд-квадрупольное взаимодействие, пропорциональные  $R^{-6}$ . Последние два вклада, поскольку по оценкам оказываются на порядок меньше, чем индукционные взаимодействия, в дальнейшем не рассматриваются.

Поскольку поляризационные эффекты вносят существенно меньший вклад в энергию расплава по сравнению с кулоновским взаимодействием, которое в основном и определяет строение расплава [17], заряд-дипольный вклад учитывается как небольшое по величине возмущение в энергию исходной системы заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей. Тогда свободную энергию солевого расплава можно представить в виде суммы свободной энергии системы сравнения и возмущающей заряд-дипольной добавки [18]. Сложность рассмотрения заряд-дипольных взаимодействий в достаточно плотных ионных жидкостях связана с их многочастичным характером [19]. Однако данная проблема сведена к

рассмотрению парных взаимодействий путем введения кооперативного параметра – диэлектрической проницаемости [20].

Предлагаемые методы и подходы к решению поставленных задач:

1. Свободная энергия системы сравнения заряженных твердых сфер включает в себя три основных слагаемых: стандартный вклад идеальной газовой смеси [21], вклад твердосферных отталкиваний в приближении Мансури-Карнагана-Старлинга-Леланда (MCSL) [22] и кулоновский вклад в среднесферическом приближении (MSA) [23].

2. Учет дополнительного заряд-дипольного вклада реализуется в рамках термодинамической теории возмущений [24], которая позволяет рассмотреть поправку второго порядка в парное взаимодействие на основе базисной системы заряженных твердых сфер с ее функциями распределения. При этом существенное упрощение подхода заключается в том, что модель многосортной смеси заряженных твердых сфер имеет точное решение в рамках среднесферического приближения [25], что позволяет проводить расчеты на любом современном персональном компьютере.

3. Вычисление дополнительного вклада в свободную энергию расплавленных солей осуществляется на основе выражений для парциальных структурных факторов системы сравнения [23] и заряд-дипольной добавки в парный потенциал взаимодействия [19] в Фурье-пространстве. Дальнейший расчет различных вкладов в термодинамические характеристики расплавленных галогенидов щелочных металлов основывается на использовании стандартных соотношений химической термодинамики [26].

4. Описание фазовых равновесий основано на вычислении свободной энергии каждой фазы по отдельности и определении условия их сосуществования, записанного в виде равенства химических потенциалов каждой фазы. Свободная энергия ионных кристаллов рассчитывается в соответствие с уравнением Борна-Майера [27], включающего энергии Маделунга ионного кристалла и борновского отталкивания электронных оболочек, с добавлением колебательного вклада по модели Дебая.

## **Обоснованность и достоверность результатов исследования**

Достоверность полученных результатов обеспечена физико-математической обоснованностью использованных методов и выражений статистической теории жидкости, широко и успешно применяемых для расчетов структуры и свойств различных жидкофазных систем группами исследователей по всему миру. Полученные в данном исследовании результаты качественно и количественно согласуются с представленными в литературе экспериментальными данными различных авторов. Результаты исследования опубликованы в рецензируемых рейтинговых журналах.

## **Научная новизна исследования**

1. Впервые предложен вариант термодинамической теории возмущений, позволяющей на основе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер учесть заряд-дипольный вклад в межионные взаимодействия расплавленных солевых систем.

2. Впервые изучено влияние индукционных взаимодействий на термодинамические свойства расплавленных галогенидов щелочных металлов. Установлено, что учет заряд-дипольных взаимодействий приводит к понижению энтальпий и повышению теплоемкостей щелочно-галогидных расплавов на величину до 10 %.

3. Впервые проведен анализ закономерностей изменения различных вкладов в термодинамические характеристики всех расплавленных галогенидов щелочных металлов, кроме франция, в зависимости их от катион-анионного состава (ионных радиусов и поляризуемостей). Впервые показано, что зависимость теплоемкости расплавов от разности в радиусах катиона и аниона является кривой с минимумом при малых различиях в размерах ионов.

4. Найдено хорошее согласие между расчетными и литературными данными по температурам плавления галогенидов щелочных металлов и кривым ликвидус на диаграммах плавкости их бинарных эвтектических смесей с общими катионами и анионами.

## **Теоретическая и практическая значимость исследования**

1. Разработанная модель может быть использована для вычисления различных термодинамических характеристик и положения ликвидус в более сложных по своему строению и составу расплавленных солевых системах.

2. Полученные в явном виде выражения для заряд-дипольного вклада в свободную энергию, энтальпию, химические потенциалы могут применяться к расчету термодинамических свойств различных жидкофазных систем.

3. Анализ всех существующих данных по теплоемкостям расплавленных галогенидов щелочных металлов позволил сделать рекомендации по использованию известных из литературы значений и может быть полезен для прогнозирования теплоемкостей более сложных систем.

4. Предложенная модель, полученные выражения и результаты анализа могут быть полезны для справочной или учебно-методической литературы, связанной с обсуждением строения и свойств расплавленных солей.

## **Структура работы**

Работа состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы. Первая глава содержит: результаты оценки величин заряд-дипольного, диполь-дипольного и заряд-квадрупольного вкладов в межионное взаимодействие; модель для учета индукционных взаимодействий в энергию солевых расплавов; результаты расчетов заряд-дипольной части свободной энергии щелочно-галогидных расплавов. Во второй главе анализируются экспериментальные данные для полной свободной энергии, энтальпии и энтропии расплавов галогенидов щелочных металлов при учете заряд-дипольного вклада, рассмотренного в главе 1. Третья глава посвящена анализу экспериментальных данных по теплоемкости жидких галогенидов щелочных металлов и описанию модели для ее оценки. Наконец, в четвертой главе проводится сопоставление экспериментальных и расчетных данных по температурам плавления щелочно-галогидных расплавов и кривым ликвидус на диаграммах плавкости их бинарных эвтектических смесей.

## **Итоги исследования и перспектива дальнейшей разработки темы**

Разработанная в ходе исследования модель позволила учесть дополнительный заряд-дипольный вклад в межионные взаимодействия расплавленных солевых систем на базе модели заряженных твердых сфер. На этой основе представлено теоретическое описание и анализ экспериментальных данных: А) свободной энергии, энтальпии, энтропии и теплоемкости щелочно-галогидных расплавов; Б) кривых ликвидус на диаграммах состояния бинарных эвтектических смесей галогенидов щелочных металлов. Расхождения между расчетными и литературными данными при использовании только табличных значений ионных радиусов и поляризуемостей в основном не превышают 10–15 %, а результаты проведенного анализа указанных свойств расплавов в зависимости от катион-анионного состава способствуют более ясному пониманию наблюдаемых закономерностей в их поведении.

Выведенные в пространстве Фурье-образов выражения для индукционной добавки в межионное взаимодействие, а также использование аналитической модели сравнения позволяют значительно снизить потребность в вычислительных ресурсах. В результате большинство расчетов может быть проведено на любом современном персональном компьютере.

В целом, представленная модель демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными при описании и термодинамических характеристик, и фазовых равновесий в рассмотренных расплавах, что дает основания считать ее перспективной для вычисления свойств в системах более сложного типа, например, в многокомпонентных смесях, системах с многозарядными катионами, расслаивающихся смесях и т.д. Кроме того, дальнейшее развитие предлагаемого подхода может быть связано с уточнением локальных диэлектрических свойств ионных расплавов. В частности, важно попытаться применить вариационную процедуру для нахождения диэлектрической постоянной расплавов.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов исследования обеспечена использованием проверенных подходов, широко применяемых в статистической теории при вычислении свойств различных жидкостей, а также хорошим согласием результатов расчетов с экспериментальными данными из литературы.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на научных семинарах лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН, а также на следующих международных конференциях: XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, апрель 2021); XXX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, октябрь 2020); Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (г. Екатеринбург, октябрь 2020); XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019» (г. Санкт-Петербург, сентябрь 2019); XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (г. Санкт-Петербург, июнь 2019); XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (г. Санкт-Петербург, сентябрь 2019); XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, апрель 2019); XV Russian Conference on Thermophysical Properties of Substances (г. Москва, октябрь 2018); 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (г. Екатеринбург, июль 2018); XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, апрель 2018).

Результаты настоящего исследования опубликованы в четырех статьях в рецензируемых рейтинговых журналах, рекомендованных ВАК.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Разработанный вариант термодинамической теории возмущений, позволяющей учесть вклад взаимодействий зарядов и индуцированных диполей в энергию расплавленных солей.

2. Результаты анализа закономерностей в изменении свободной энергии, энтальпии, энтропии, температуры плавления расплавленных галогенидов щелочных металлов, а также кривых ликвидус на фазовых диаграммах их бинарных смесей эвтектического типа.

3. Интерпретация экспериментальных данных по теплоемкостям расплавленных галогенидов щелочных металлов в зависимости от катион-анионного состава.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа включает в себя введение, литературный обзор, четыре главы и заключение.

Во **введении** обосновывается актуальность работы, выбор объектов и предмета исследования, раскрываются цели и задачи работы, поясняются новизна, практическая и теоретическая значимость научной работы, дается оценка достоверности полученных результатов, представленных на различных конференциях, опубликованных в статьях и отчетах по проектам.

В **литературном обзоре** раскрывается актуальность исследуемого класса систем как с точки зрения практических приложений, так и в целях развития теоретических методов решения задач в физической химии. Излагаются особенности строения и природы взаимодействий в исследуемых объектах, а также их связь с физико-химическими свойствами и спецификой методов изучения этих свойств. Дается оценка существующих подходов для решения поставленных задач, связанных с теоретическим описанием свойств расплавленных солей, анализируются их достоинства и недостатки. Обсуждаются результаты теоретических исследований свойств различных систем, которые были выполнены с помощью методов и подходов, применяемых также в настоящей работе.

В первой главе проводится оценка и сопоставление величин индукционного и дисперсионного вкладов во взаимодействие расплавов. Содержится описание разработанной модели, позволяющей произвести учет заряд-дипольного вклада в межионное взаимодействие расплавленных солей. Приводятся и обсуждаются полученные в рамках модели результаты расчетов дополнительного вклада в парный потенциал взаимодействия и свободную энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов.

Рассмотрим ионную смесь, состоящую из равного количества ( $N_1 = N_2 = 1/2N$ ) катионов  $Me^+$  с зарядом  $z_1 = +1$  и анионов  $X^-$  с зарядом  $z_2 = -1$  (где  $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ , а  $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ). Долю ионов  $i$ -го сорта в смеси обозначим как  $x_i = N_i/N$ , а диаметры катиона и аниона как  $d_i$  и  $d_j$ , соответственно.

В качестве примера, представим оценку вклада индукционных и дисперсионных сил в потенциал взаимодействия соли NaCl по известным формулам [17]. Легко убедиться, что дополнительный вклад в парный потенциал за счет заряд-индуцированного дипольного взаимодействия в случае пары Na-Cl равен  $-0.4167$  эВ/ион, а вклад лондонских дисперсионных сил составляет  $-0.0128$  эВ/ион (по Майеру) или  $-0.0477$  эВ/ион (по Лэдду). Видно, что величина индукционной добавки ( $\sim R^{-4}$ ) в парный потенциал на порядок больше, поэтому в дальнейших расчетах менее существенные взаимодействия, пропорциональные  $R^{-6}$ , не рассматриваются.

Заряд-дипольный вклад в свободную энергию расплавленных солей удобно рассмотреть с помощью термодинамической теории возмущений [24], учитывая более слабые, но сложные взаимодействия на основе среднесферической модели, которая может быть решена аналитически в общем виде [25]. С математической точки зрения удобнее проводить расчеты возмущающей добавки в свободную энергию расплавов в пространстве Фурье-образов, оперируя парциальными структурными факторами. Аналитические выражения для радиальных функций распределения могут быть выражены только в виде Лаплас-образов [28], тогда как для прямых

корреляционных функций Орнштейна-Цернике получаются значительно более простые выражения [29]. Поэтому дополнительный вклад заряд-дипольных взаимодействий в свободную энергию можно представить как:

$$\frac{F_{pol}}{Nk_B T} = \sum_{i,j} \left[ \frac{\sqrt{x_i x_j}}{4\pi^2 k_B T} \int_0^\infty \varphi_{ij}^{pol}(k) (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) k^2 dk + \frac{\pi \rho}{k_B T} \frac{E_{ij}}{d_{ij}} x_i x_j \right]. \quad (1.1)$$

Здесь  $N$  – общее число ионов в смеси,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\rho = N/V$  – численная плотность,  $V$  – объем смеси,  $d_{ij} = 1/2 \cdot (d_i + d_j)$  – сумма радиусов катиона и аниона,  $S_{ij}^{chs}(k)$  – парциальные структурные факторы системы сравнения заряженных твердых сфер,  $\varphi_{ij}^{pol}(k)$  – возмущающая добавка в парный потенциал за счет заряд-дипольных взаимодействий в Фурье-пространстве.

Выражение для индукционной или заряд-дипольной добавки в парный потенциал взаимодействия в прямом пространстве [17] путем Фурье-преобразования можно привести к следующему виду:

$$\varphi_{ij}^{pol}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left( \frac{\sin k d_{ij}}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos k d_{ij}}{k d_{ij}} - \text{Si}(k d_{ij}) \right), \quad (1.2)$$

где  $\text{Si}(k d_{ij}) = \int_0^{d_{ij}} \frac{\sin kR}{R} dR$  – интегральный синус, а параметр  $E_{ij}$  описывает интенсивность заряд-дипольного взаимодействия между ионами и определяется выражением [19]:

$$E_{ij} = \frac{(\varepsilon - 1)b_i^3 - (\varepsilon + 2)\alpha_i}{(2\varepsilon + 1)b_i^3 - 2(\varepsilon - 1)\alpha_i} \cdot \frac{(z_j e)^2 b_i^3}{\varepsilon} + \frac{(\varepsilon - 1)b_j^3 - (\varepsilon + 2)\alpha_j}{(2\varepsilon + 1)b_j^3 - 2(\varepsilon - 1)\alpha_j} \cdot \frac{(z_i e)^2 b_j^3}{\varepsilon}. \quad (1.3)$$

Здесь  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная,  $e$  – элементарный заряд,  $z_i$  – электровалентность иона  $i$ -го сорта,  $\alpha_i$  – его поляризуемость,  $b_i$  – радиус борновской полости, который естественно приравнять ионному ( $r_i = d_i/2$ ).

Соотношения для структурных факторов выражаются через прямые корреляционные функции, которые имеют достаточно громоздкий вид и поэтому не приводятся в тексте, но могут быть найдены в одной из наших работ в списке публикаций по результатам исследования. В данной главе

иллюстрируются и сопоставляются структурные факторы системы сравнения заряженных твердых сфер, а также заряд-дипольный вклад в парный потенциал и энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов.

Во всех расчетах использованы экспериментальные значения плотностей и их температурных коэффициентов [30]. В качестве ионных радиусов для описания системы сравнения заряженных твердых сфер использованы общеизвестные значения ионных радиусов Фуми-Тоси [31]. Значения диэлектрических постоянных рассчитаны с использованием формулы Клаузиуса-Моссотти из справочных данных по поляризуемостям ионов [31]. В процитированных экспериментальных работах температурный интервал различался для различных солей и не превышал 200К, поэтому и расчеты ориентированы на данный интервал вблизи температуры плавления того или иного галогенида.

Характерный для расплавов галогенидов щелочных металлов вид структурных факторов показан на рисунке 1.1 (а), где в качестве примера рассмотрен жидкий бромид натрия в точке плавления. Кроме того, на рисунке 1.1 (б) приведены зависимости заряд-дипольного вклада в парный потенциал взаимодействия для случая NaBr при температуре плавления.

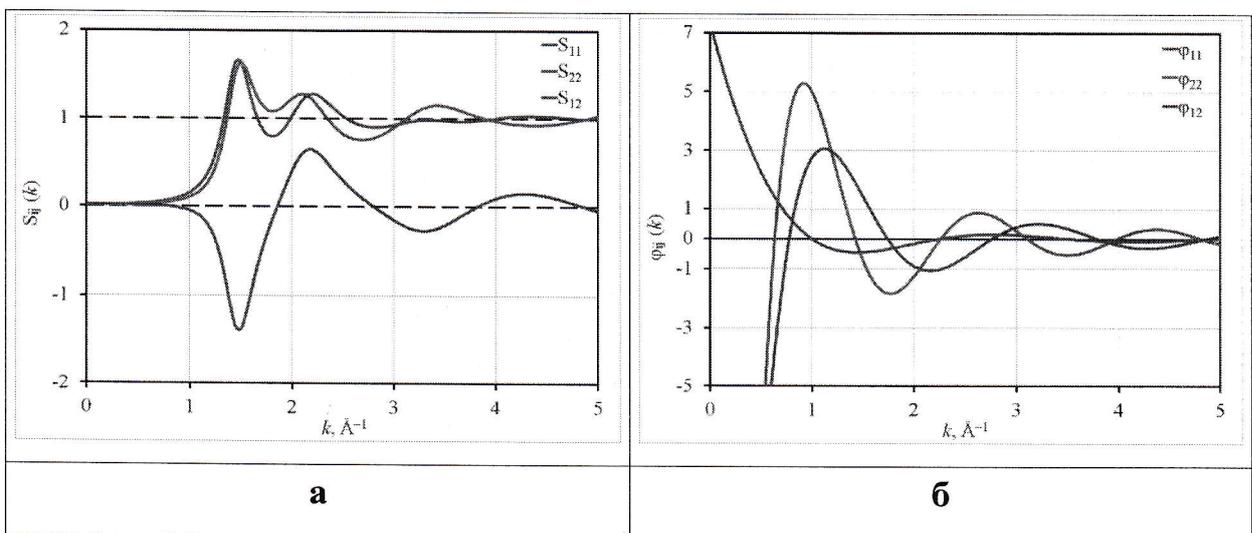


Рисунок 1.1 – Зависимости парциальных структурных факторов системы сравнения заряженных твердых сфер (а) и заряд-дипольного вклада в парный потенциал (б) от волнового числа  $k$  для расплава NaBr при 1020 К

В таблице 1 приведены рассчитанные значения заряд-дипольного вклада в свободную энергию для всех расплавов галогенидов щелочных металлов. Расчетные данные представлены в кДж/моль – верхние строчки для каждой соли, и в процентном отношении к полной свободной энергии системы – нижние строчки. Для всех рассмотренных солей величина возмущения за счет индукционных взаимодействий является отрицательной, и, таким образом, действительно понижает свободную энергию в соответствии принципом Гиббса-Боголюбова. Значения заряд-дипольной добавки в свободную энергию галогенидов щелочных металлов лежат в диапазоне 30–60 кДж/моль. Также из таблицы видно, что величина этого вклада составляет не более 10 процентов, а абсолютные значения больше в тех солях, где больше и базовое – кулоновское взаимодействие. Тот факт, что относительная величина поправки укладывается в диапазон от нескольких до 10 процентов, и определяет обоснование использования термодинамической теории возмущений с базисом по модели заряженных твердых сфер.

Таблица 1 – Вклад заряд-дипольных взаимодействий  $F_{pol}$  в свободную энергию галогенидных солей щелочных металлов в точке плавления (представлен в кДж/моль и в процентах от полной свободной энергии)

$F_{pol}$	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
F <sup>-</sup>	-56.547	-43.377	-33.067	-33.278	-34.665
	5.24	4.32	3.76	3.85	4.21
Cl <sup>-</sup>	-57.842	-47.172	-37.602	-36.683	-36.864
	6.58	5.49	4.72	4.71	4.91
Br <sup>-</sup>	-59.323	-49.103	-39.658	-38.489	-38.155
	7.31	6.15	5.26	5.23	5.25
I <sup>-</sup>	-61.463	-51.193	-41.941	-40.507	-39.680
	8.35	6.94	5.94	5.81	5.67

В рамках данного исследования получены и температурные зависимости заряд-дипольного вклада в свободную энергию галогенидных расплавов. В целях экономии места на рисунке 1.2 проиллюстрированы зависимости этого вклада в свободную энергию от приведенной температуры (т.е. поделенной на температуру плавления соли) лишь для расплавов галогенидов натрия и калия.

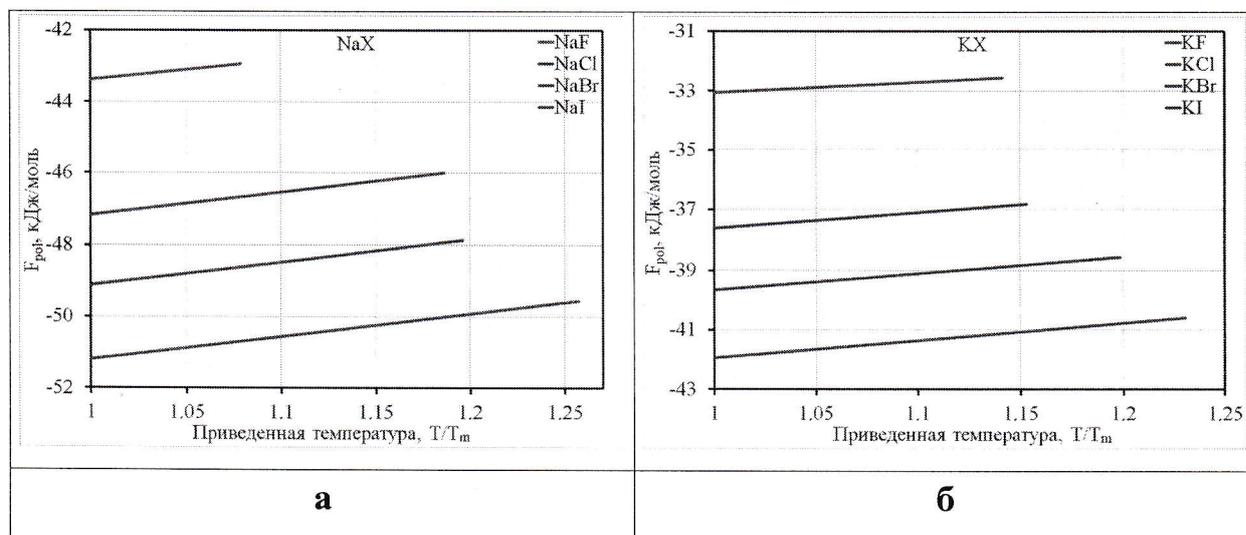


Рисунок 1.2 – Зависимости заряд-дипольного вклада в свободную энергию (кДж/моль) расплавленных галогенидов натрия (а) и калия (б) от приведенной температуры

Для всех солей галогенидов щелочных металлов по мере нагревания расплавов происходит ослабление данного типа взаимодействий, то есть, другими словами, он становится менее отрицательным. Также прослеживается закономерное возрастание заряд-дипольного вклада в свободную энергию галогенидов при переходе от фторидов к иодидам из-за существенного увеличения поляризуемости анионов в этом ряду. Соли с одинаковым анионом в целом демонстрируют понижение указанной энергии в рядах от лития к цезию. Для иодидов и бромидов это правило, а для хлоридов и фторидов сначала при замене лития на натрий и далее на калий происходит заметное уменьшение доли обсуждаемого вклада, но затем при переходе к фторидам и хлоридам рубидия и цезия его величина слабо возрастает.

**Вторая глава** работы посвящена изложению методики и результатов расчетов свободных энергий, энтальпий и энтропий расплавленных галогенидов щелочных металлов на базе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер при учете рассмотренных в первой главе взаимодействий между зарядами и индуцированными диполями.

Основной вклад в свободную энергию рассматриваемой системы описывается в рамках модели многосортной смеси заряженных твердых сфер в среднесферическом приближении (mean spherical approximation – MSA) [25]. В рассматриваемом случае его формулировка для прямых корреляционных функций записывается следующим образом [23]:

$$C_{ij}(R) = \begin{cases} C_{ij}^{hs}(R), R \leq d_{ij} \\ -\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon R k_B T}, d_{ij} < R \end{cases}, \quad (2.1)$$

где  $R$  – межионное расстояние,  $C_{ij}(R)$  – прямая корреляционная функция. MSA для примитивной модели электролита была решена Вайсманом и Лебовитцом [32], а для общего случая многосортного электролита с различающимися зарядами и диаметрами Блюмом [28].

Запишем свободную энергию Гельмгольца жидкого расплава в виде суммы нескольких вкладов в следующем виде:

$$F_{liq} = F_0 + F_{pol} = F_{id} + F_{hs} + F_c + F_{pol}. \quad (2.2)$$

Здесь  $F_0$  – свободная энергия системы сравнения, которая включает в себя:  $F_{id}$  – идеальный вклад;  $F_{hs}$  – вклад твердосферных отталкиваний;  $F_c$  – кулоновский вклад, а  $F_{pol}$  – возмущение в энергию системы сравнения за счет индукционных взаимодействий (выражение 1.1).

Идеальный вклад в свободную энергию записывается стандартно [21]:

$$\frac{F_{id}}{Nk_B T} = - \sum_i \left\{ x_i \ln \left[ \frac{1}{\rho} \cdot \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + 1 - x_i \ln x_i \right\}, \quad (2.3)$$

где  $m_i$  – атомная масса  $i$ -го иона,  $h$  – постоянная Планка.

Вклад твердосферных отталкиваний в свободную энергию рассматривается в работе с помощью приближения Мансури-Карнагана-Старлинга-Леланда (MCSL) [22], основанного на решении Лебовитца системы уравнений Перкуса-Йевики для смеси твердых сфер различных диаметров:

$$\frac{F_{hs}}{Nk_B T} = \frac{3y_2 + 2y_3}{\Delta} + \frac{3 - 3y_1 - 3y_2 - y_3}{2\Delta^2} - \frac{3}{2}(1 - y_1 + y_2 + y_3) + (y_3 - 1) \cdot \ln \Delta. \quad (2.4)$$

Здесь  $\Delta = \eta - 1$ , где  $\eta$  – коэффициент упаковки системы,  $y_i$  – вспомогательные величины в приближении MCSL.

Кулоновский вклад в свободную энергию найден в работе Блюма в рамках среднесферического приближения для многосортной смеси заряженных твердых сфер разных диаметров и электровалентностей [23]:

$$\frac{F_c}{Nk_B T} = -\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \cdot \left( \sum_i \frac{x_i z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma d_i} + \frac{\pi P_n^2}{2\Delta} \cdot \frac{\Omega}{\rho} \right) + \frac{\Gamma^3}{3\pi\rho}. \quad (2.5)$$

Выражения для  $\Gamma$  – аналога обратной длины экранирования в теории Дебая-Хюккеля, а также вспомогательных функций  $\Omega$  и  $P_n$ , введенных Блюмом для точного решения MSA, в целях экономии места не приводятся в тексте и могут быть найдены в одной из наших работ в списке публикаций по результатам исследования или в оригинальной работе [28].

На рисунке 2.1 в качестве примеров представлены рассчитанные по формуле (2.2) температурные зависимости энтальпий расплавов галогенидов натрия и калия (сплошные цветные линии) в сопоставлении с литературными данными (пунктирные цветные линии). Видно, что согласие носит количественный характер и это несмотря на то, что в расчете не использовались подгоночные параметры. Наименьшие расхождения между расчетными и экспериментальными данными наблюдаются в расплавах с меньшим размером аниона. При переходе к иодидам указанные различия возрастают не более чем до 10 процентов. Кроме того, рассчитанные значения энтальпии довольно близки к литературным данным по основному тренду, когда энтальпия расплавов закономерно повышается при нагревании.

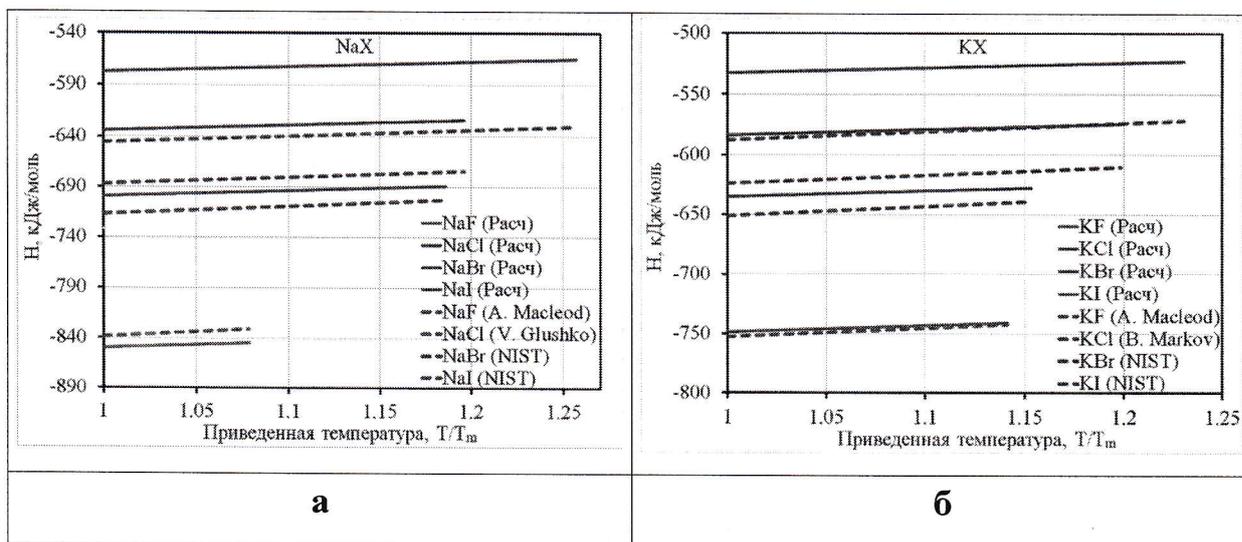


Рисунок 2.1 – Зависимости энтальпии (кДж/моль) расплавленных галогенидов натрия (а) и калия (б) от приведенной температуры. Сплошными линиями нанесены рассчитанные в этой работе зависимости, пунктирными кривыми обозначены имеющиеся в литературе данные [33–36]

В рамках предложенной модели также вычислены температурные зависимости полной свободной энергии галогенидов щелочных металлов. Расчетные кривые свободной энергии для всех 20 расплавов демонстрируют закономерное понижение, а погрешности относительно экспериментальных кривых составляют менее 15 %. Более существенное по сравнению с зависимостями энтальпии отклонение от литературных данных, вероятно, обусловлено систематическим занижением энтропии в рамках MSA. По-видимому, среднесферическое приближение слишком переоценивает зарядовое упорядочение в рассматриваемых случаях. В целом же, предложенная модель довольно успешно справилась с описанием температурных зависимостей энтальпии и свободной энергии щелочно-галогенидных расплавов.

В третьей главе разработанная модель применяется для анализа данных по теплоемкостям расплавленных галогенидов щелочных металлов в зависимости от катион-анионного состава солей. Кроме того, выводится ее упрощенный вариант для качественной оценки теплоемкостей слабо-асимметричных расплавленных электролитов. Для проведения подобного анализа диаметры катиона и аниона удобно представить следующим образом:  $d_1 = d \cdot (1 + \delta)$  и  $d_2 = d \cdot (1 - \delta)$ .

Здесь  $d = 1/2 \cdot (d_1 + d_2)$  – сумма радиусов катиона и аниона, а параметр  $\delta = (d_1 - d_2)/(d_1 + d_2)$  описывает разность в размерах катиона и аниона. Очевидно, что первый параметр длины описывает основной вклад в энергию галогенида за счет кулоновского взаимодействия, а второй в явном виде задает изменение кулоновской энергии при изменениях состава.

Для целей качественного понимания удобно рассмотреть упрощенную теоретическую модель слабо-асимметричного примитивного электролита (restricted primitive model – RPM [32]), в котором  $\delta \ll 1$ . Тогда удастся наглядно представить изменение теплоемкости, обусловленное разностью размеров.

Принимая во внимание, что  $z_1 = +1, z_2 = -1, x_i = 1/2$ , и раскладывая энергию в степенной ряд Тейлора при малых  $\delta$ , полученное в работе Блюма [23] выражение можно привести к виду:

$$\frac{E_c}{Nk_B T} = -\frac{1}{\Theta} \cdot \left[ \frac{\lambda}{1 + \lambda} \cdot \left( 1 + \frac{\lambda^2}{(1 + \lambda)^2} \cdot \delta^2 \right) + \frac{\pi}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{n}{\Omega} \cdot \frac{\delta^2}{(1 + \lambda)^4} \right]. \quad (3.1)$$

Здесь  $n = N \cdot d^3 / V$  – безразмерная плотность,  $\lambda = \Gamma \cdot d$ , а  $\Theta = \varepsilon \cdot d \cdot k_B \cdot T / e^2$ . Так как  $\lambda$  и все параметры в выражении (3.1) являются положительными, видно, что энергия несимметричного электролита всегда меньше по отношению к случаю RPM, а четный характер разложения отражает типичную кулоновскую симметрию по отношению к смене знака  $\delta$ . Отметим, что для многих галогенидов щелочных металлов, величина параметра  $\delta$  не превышает 0.2. Например, рассчитанный по ионным радиусам Фуми-Тоси параметр  $\delta_{\text{NaCl}} = -0.15$ ,  $\delta_{\text{KCl}} = -0.04$ . Функцию  $\Omega$  при этом можно записать следующим образом:

$$\Omega = 1 + \frac{\pi n}{2\Delta} \cdot \left[ \frac{1}{1 + \lambda} \cdot \left( 1 + \frac{3 + 3 \cdot \lambda + \lambda^2}{(1 + \lambda)^2} \cdot \delta^2 \right) \right]. \quad (3.2)$$

Для того чтобы определить теплоемкость в рамках такой упрощенной модели, прежде всего найдем выражение для функции  $d\lambda/dT$ . Переходя к заданным выше значениям  $x_i$ ,  $z_i$ , и раскладывая уравнение для обратной длины экранирования  $\Gamma$  из [28] в степенной ряд по  $\delta$ , перепишем его в виде:

$$\lambda^2 = \frac{\pi n}{\Theta} \cdot \left\{ \frac{1}{(1 + \lambda)^2} + \frac{1}{(1 + \lambda)^4} \cdot \left[ \left( \frac{\pi}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{n}{\Omega} \cdot \frac{1}{1 + \lambda} + 2 \cdot \lambda \right)^2 - \lambda^2 \right] \cdot \delta^2 \right\}. \quad (3.3)$$

Нетрудно убедиться, что второе слагаемое в правой части уравнения (3.3) вносит менее существенный вклад в величину  $\lambda$ , поэтому в целях приближенной оценки теплоемкостей расплавленных солей им можно пренебречь, ограничившись лишь учетом первого члена, пропорционального  $(1 + \lambda)^{-2}$ . Так, величина первого слагаемого в уравнении (3.3) для NaCl и KCl равна 5.445 и 5.65, в то время как значение второго слагаемого равно 0.23 и 0.02, соответственно. Тогда выражение для  $\lambda$  соответствует случаю RPM [32] и  $d\lambda/dT$  можно также представить в упрощенном виде:

$$\lambda = \frac{1}{2} \cdot (\sqrt{1 + 2 \cdot \kappa} - 1); \quad (3.4)$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = -\frac{1}{2 \cdot T} \cdot \frac{\lambda \cdot (1 + \lambda)}{(1 + 2 \cdot \lambda)}, \quad (3.5)$$

где  $\kappa = \sqrt{4 \cdot \pi \cdot n / \Theta}$  – безразмерная обратная дебаевская длина.

Продифференцировав выражение (3.1) по температуре и подставив в него вычисленную в (3.5) производную  $d\lambda/dT$ , получим аналитическое выражение для оценки изохорной теплоемкости солевых расплавов, состоящих из заряженных твердых сфер в квадратичном приближении:

$$\frac{C_V}{k_B} = \frac{1}{2 \cdot \Theta} \cdot \frac{\lambda}{(1 + \lambda) \cdot (1 + 2 \cdot \lambda)} \cdot \left( 1 + 3 \cdot \frac{\lambda^2}{(1 + \lambda)^2} \cdot \delta^2 \right). \quad (3.6)$$

Нетрудно заметить, что кулоновский вклад в теплоемкость всегда приводит к ее увеличению в несимметричном случае. Здесь просматривается глубокая аналогия с зависимостью электрической емкости так называемого

идеально-поляризуемого электрода при поляризации. Действительно, и теплоемкость, и электрическая емкость являются четными функциями с минимумом относительно сопряженных термодинамических переменных: температуры и скачка потенциала, соответственно. Поскольку теплоемкость является производной энергии по температуре, то это и отражает факт дополнительного (по отношению к случаю RPM) понижения энергии в случае несимметричного электролита в соответствие с формулой (3.1).

Для более точного анализа далее рассматриваются результаты вычисления теплоемкости галогенидов щелочных металлов, состоящей из идеального ( $3/2k_B$ ), кулоновского и заряд-дипольного вклада во взаимодействие. На этой основе проведены расчеты и анализ закономерностей изменения отдельных вкладов в теплоемкости галогенидов щелочных металлов в зависимости от суммы ионных радиусов и поляризуемостей. Кроме того, в рамках модели проведены расчеты температурных зависимостей теплоемкости галогенидов щелочных металлов.

Однако, наиболее интересной задачей здесь является анализ закономерностей в изменении экспериментально измеренных и рассчитанных теплоемкостей расплавленных галогенидов щелочных металлов именно в зависимости от различия в размерах катиона и аниона. На рисунке 3.1 в качестве примера представлены данные по теплоемкостям фторидов и хлоридов щелочных металлов при температуре плавления в зависимости от параметра  $\delta$ , характеризующего разность радиусов ионов. Черными треугольными маркерами и сплошной линией обозначены результаты расчетов в рамках предложенной модели учета заряд-дипольных взаимодействий, цветными квадратными маркерами нанесены экспериментальные данные различных авторов, а черными крестиками с пунктирной линией – выбранные из всего набора значения для сопоставления. Стоит отметить, что линии, соединяющие экспериментальные данные не из единого набора, нанесены лишь с целью показать аналогичность наблюдаемых закономерностей.

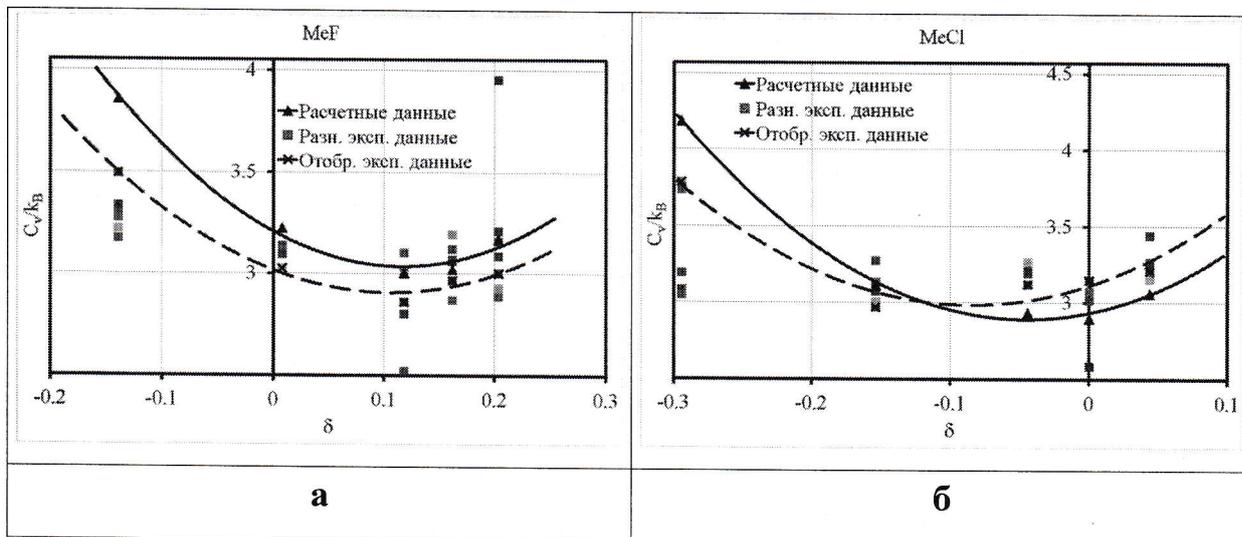


Рисунок 3.1 – Результаты расчетов теплоемкостей жидких фторидов (а) и хлоридов (б) щелочных металлов в точке плавления в зависимости от различий в размерах катиона и аниона при сопоставлении с экспериментальными данными из различных источников [33–48]

Из рисунков видно, что несмотря на расхождение между данными из различных источников для солей с одинаковым анионом существует общая тенденция к росту теплоемкости по мере увеличения различий в размерах ионов (сильно положительные и отрицательные значения  $\delta$ ). Такая закономерность в поведении теплоемкостей расплавленных галогенидов щелочных металлов объясняется четным характером зависимости основного кулоновского вклада в межйонное взаимодействие от разности радиусов.

Однако, в рамках простой модели заряженных твердых сфер не представляется возможным объяснить смещение минимума на зависимостях теплоемкостей по оси катион-анионного состава, а также завышение теплоемкости солей в области сильно отрицательных значений  $\delta$ . Причины указанных отклонений зависимостей рассчитанных и экспериментально измеренных теплоемкостей от простого кулоновского характера, по всей видимости, связаны с поляризационными эффектами. Например, самые существенные из них – взаимодействия точечных зарядов с индуцированными диполями, как раз и становятся наиболее заметны в солях, содержащих небольшие катионы, но крупные и поляризуемые анионы.

В четвертой главе предложенная модель учета заряд-дипольных взаимодействий в солевых расплавах обобщена на случаи бинарных смесей с общими ионами и применена к задаче расчета равновесий между расплавом и кристаллом. В сопоставлении с известными справочными данными проводится оценка результатов расчета кривых ликвидус на фазовых диаграммах бинарных эвтектических смесей LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, KF–CsF, NaF–CsF, NaCl–CsCl, NaF–NaCl и CsF–CsCl.

Вычисление равновесий «расплав-кристалл» осуществляется стандартно посредством приравнивания химических потенциалов компонентов в обеих фазах при заданном составе и давлении [26]. Стоит отметить, что выражения для различных вкладов в химические потенциалы компонентов расплавленной фазы получены в работе в явном виде, но не представлены в тексте ввиду своей довольно громоздкой формы.

Для вычислений положения точек и линий равновесия между жидкой и твердой фазой необходимо также рассмотреть модель для описания энергии ионного кристалла. В данной работе свободная энергия галогенидных кристаллов вычисляется в соответствие с уравнением Борна-Майера [27] при учете колебательного вклада по модели Дебая:

$$\frac{F_{sol}}{Nk_B T} = \frac{Az_i z_j e^2}{2k_B T R_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho_e}{R_0}\right) + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_d}{T}}\right) + \frac{9}{8} \cdot \frac{\theta_d}{T} - D \left(\frac{\theta_d}{T}\right). \quad (4)$$

Здесь  $A$  – постоянная Маделунга,  $\rho_e$  – параметр отталкивания Борна,  $R_0$  – равновесное межионное расстояние в кристалле,  $\theta_d$  – характеристическая температура Дебая,  $D\left(\frac{\theta_d}{T}\right)$  – функция Дебая. Стоит заметить, что характеристические температуры Дебая хорошо известны для кристаллов галогенидов щелочных металлов, и вблизи температуры плавления это пропорциональное температуре слагаемое мало по сравнению с энергией Маделунга. Свободные энергии кристаллов вычисляются по формуле (4) с использованием характеристических температур Дебая и параметров отталкивания Борна, взятых из [27].

Сопоставление экспериментальных данных с рассчитанными значениями температур плавления чистых галогенидов щелочных металлов при использовании параметров из [27] показало хорошее согласие. В качестве примера на рисунке 4.1 представлены результаты расчетов кривой ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaF–KF. Результаты расчета кривой ликвидус обозначены сплошными линиями, пунктирными линиями изображены данные FactSage [49]. Кроме того, на диаграмме нанесены расчетные значения температур плавления чистых солей, а также температура плавления и состав в эвтектической точке. В обсуждении проведено общее сопоставление положения эвтектического равновесия и с экспериментальными значениями различных авторов, и с данными FactSage.

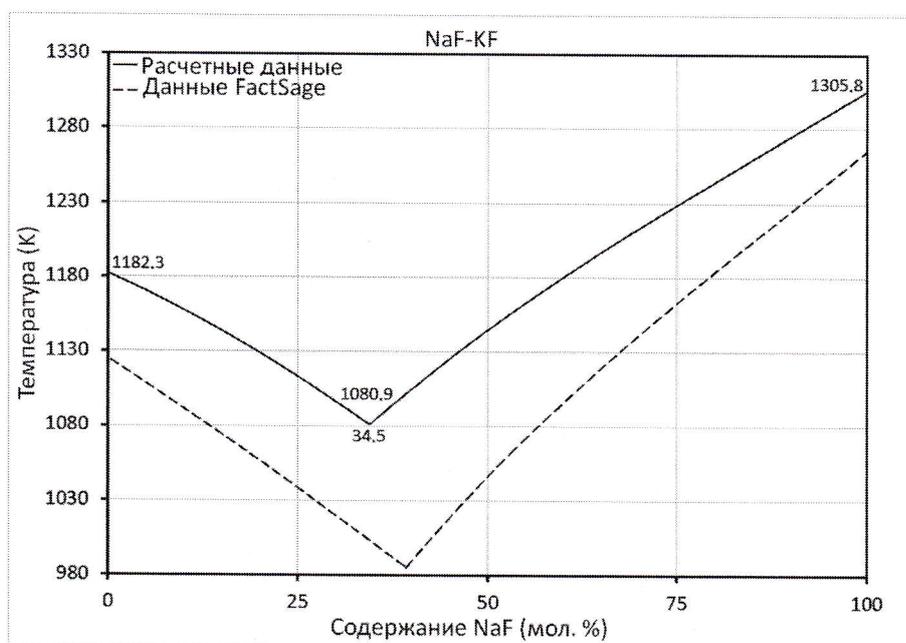


Рисунок 4.1 – Линия ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaF–KF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database)

Положение точки эвтектического равновесия в системе NaF–KF по данным различных авторов [50] соответствует области температур 983–994 К при содержании NaF 40% (мол.). Полученное в данной работе положение точки эвтектического равновесия соответствует 1080.9 К и 34.5% содержания NaF. Из сопоставления расчетных и литературных данных видно, что

вычисленное положение эвтектической точки смещено на 5–6 мол. % в сторону менее тугоплавкого компонента, а температура плавления завышена примерно на 100 К.

Во всех рассмотренных случаях наблюдается некоторое завышение расчетных температур плавления вследствие недооцененной свободной энергии жидкосолевого фазы. Также заметна общая тенденция смещения положения эвтектического равновесия в сторону легкоплавкого компонента и некоторое завышение температуры эвтектической точки по сравнению с температурами плавления чистых солей.

Завышение температуры плавления проявляется более заметно с увеличением ионного радиуса катиона, то есть при переходе от систем, содержащих фторид лития, к смесям с фторидом цезия. Последнее связано с более значительной недооценкой свободной энергии в системах с большими поляризуемостями катионов вследствие повышения диэлектрической постоянной, поскольку зависимость Клаузиуса-Моссоти жестко привязывает эту величину к номинальным поляризуемостям ионов. В результате для солей с наиболее поляризуемыми катионами, такими как CsF, дополнительный вклад в свободную энергию даже немного понижается. В целом, погрешности в описании ликвидуса на фазовых диаграммах указанных галогенидных систем не превышают 15 %.

## ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Разработан вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий учесть дополнительный вклад в энергию расплавленных солей за счет заряд-дипольных взаимодействий между ионами. В рамках предложенной модели найден конкретный вид дополнительного заряд-дипольного вклада в энергию и химические потенциалы жидкосолевого фазы.

2. Установлено, что учет индукционных эффектов в расплавленных галогенидах щелочных металлов приводит к понижению их свободных энергий на величину от нескольких до 10 %. Доля обсуждаемого вклада в свободную энергию щелочно-галогидных расплавов закономерно увеличивается по мере увеличения поляризуемости аниона, входящего в состав соли. Противоположная закономерность наблюдается при увеличении ионного радиуса и поляризуемости катиона в рядах солей с одинаковым анионом. Для большинства галогенидов при увеличении размеров катиона наблюдается сначала уменьшение, а затем слабый рост заряд-дипольной добавки в свободную энергию. Поскольку при замещении на более крупный и поляризуемый катион значения статической диэлектрической постоянной увеличиваются, то сама величина вклада, как правило, уменьшается вместе с основным, кулоновским слагаемым.

3. Показано, что предложенная модель позволяет с хорошей точностью описать и проанализировать экспериментальные данные по энтальпии и свободной энергии расплавленных галогенидов щелочных металлов. Рассчитанные температурные зависимости практически полностью соответствуют литературным данным по основному тренду, демонстрируя повышение энтальпии и понижение полной свободной энергии по мере нагревания расплавов. При этом расхождения между расчетными и экспериментальными данными для большинства солей не превышают 10 %.

4. Установлено, что теплоемкость расплавленных галогенидов щелочных металлов понижается по мере увеличения суммы радиусов и, наоборот, возрастает с увеличением различий в размерах катиона и аниона. В

то же время, вклад за счет индукционного взаимодействия приводит к более значительному росту теплоемкости в системах, содержащих наименьшие катионы, а также наиболее крупные и поляризуемые анионы. Величина этого вклада не превышает 10 процентов, но приводит к более разумному согласию расчетных и экспериментальных данных, особенно в случаях солей с наибольшей суммой радиусов катиона и аниона.

5. Показана принципиальная возможность описания фазовых диаграмм эвтектического типа с помощью предложенной модели. При описании ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных солевых смесей  $\text{LiF-NaF}$ ,  $\text{LiF-KF}$ ,  $\text{NaF-KF}$ ,  $\text{KF-CsF}$ ,  $\text{NaF-CsF}$ ,  $\text{NaCl-CsCl}$ ,  $\text{NaF-NaCl}$  и  $\text{CsF-CsCl}$  наблюдается смещение положения точки эвтектического равновесия в сторону менее тугоплавкого компонента на 5–10 % по оси состава и вверх по температуре на величину до 120 К. Погрешности при расчетах линий равновесия «расплав-кристалл» в указанных бинарных фторидно-хлоридных смесях не превышают 15%. При этом установлено, что учет заряд-дипольного вклада в межионное взаимодействие приводит к понижению температур плавления галогенидных солей щелочных металлов по сравнению с моделью заряженных твердых сфер.

В целом, разработанная в рамках термодинамической теории возмущений модель для учета заряд-дипольных взаимодействий между ионами в расплавах приводит к более разумному по сравнению с простой моделью заряженных твердых сфер согласию результатов расчетов и экспериментальных данных. Полученные результаты дают основания считать предложенный подход перспективным для его применения к вычислениям термодинамических характеристик и фазовых равновесий в более сложных по своему составу и строению расплавленных солевых системах, например, в многокомпонентных или расслаивающихся смесях.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N. Chemistry of the Elements / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – Butterworth-Heinemann. – 1997. – 1600 p.
2. Janz G. Molten Salts Handbook / G. Janz. – Academic Press. – 1967. – 602 p.
3. Gaune-Escard M. Molten Salts Chemistry and Technology / M. Gaune-Escard, G.M. Haarberg. – John Wiley & Sons. – 2014. – 632 p.
4. Lantelme F. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications / F. Lantelme, H. Groult. – Elsevier Inc. – 2013. – 592 p.
5. Блинкин В. Жидкосольевые ядерные реакторы / В. Блинкин, В. Новиков. – М.: Атомиздат. – 1978. – 112 с.
6. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications / M. Gaune-Escard. – Springer Science & Business Media. – 2002. – 404 p.
7. Braunstein J. Advances in Molten Salt Chemistry: Volume 3 / J. Braunstein, G. Mamantov, G. Smith. – Plenum Press. – 1975. – 469 p.
8. Смирнов М.В. Структура расплавленных солей / М.В. Смирнов, О.М. Шабанов, А.П. Хайменов // Электрохимия. – 1966. – Т. 2. – С. 1240–1248.
9. Смирнов М.В. Ионная структура и физико-химические свойства галогенидных расплавов / М.В. Смирнов, В.П. Степанов, В.А. Хохлов // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – № 1. – С. 64–74.
10. Xing X. An empirical approach: Estimation of enthalpy of mixing in the  $MCl-ReCl_3$  melts ( $M =$  alkali metals,  $Re =$  rare earth metals) / X. Xing, Z. Zhu, S. Dai, T. Tanaka // Thermochemica Acta. – 2001. – V. 372. – P. 109–112.
11. Marcus Y. Heat capacities of molten salts with polyatomic anions / Y. Marcus // Thermochemica Acta. – 2009. – V. 495. – P. 81–84.
12. Chang Y.A. Phase diagram calculation: past, present and future / Y.A. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates // Progress in Materials Science. – 2004. – V. 49. – P. 313–345.
13. Song J. First-principles molecular dynamics modeling of  $UCl_3$  in  $LiCl-KCl$  eutectic / J. Song, S. Shi, X. Li, L. Yan // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 234. – P. 279–286.

14. Beneš O. Density functional theory, molecular dynamics, and differential scanning calorimetry study of the RbF–CsF phase diagram / O. Beneš, Ph. Zeller, M. Salanne, R.J.M. Konings // *Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V. 130. – Article number 134716.
15. Salanne M. Heat-transport properties of molten fluorides: Determination from first-principles / M. Salanne, C. Simon, P. Turq, P.A. Madden // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2009. – V. 130. – P. 38–44.
16. Salanne M. Polarization effects in ionic solids and melts / M. Salanne, P.A. Madden // *Molecular Physics*. – 2011. – V. 109. – P. 2299–2315.
17. Укше Е.А. Строение расплавленных солей / Е.А. Укше. – М.: Мир. – 1966. – 431 с.
18. Zwanzig R.W. High temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases / R.W. Zwanzig // *Journal of Chemical Physics*. – 1954. – V. 22. – P. 1420–1426.
19. Stillinger F.H. Equilibrium Theory of Pure Fused Salts / F.H. Stillinger // *Molten Salt Chemistry*. – 1964. – P. 1–108.
20. Kirkwood J.G. Statistical mechanics of liquid solutions / J.G. Kirkwood // *Chemical Review*. – 1936. – V. 19. – P. 275–307.
21. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1976. – 584 с.
22. Mansoori G.A. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres / G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland // *Journal of Chemical Physics*. – 1971. – V. 54. – P. 1523–1525.
23. Blum L. Relation between the free energy and the direct correlation function in the mean spherical approximation / L. Blum, Y. Rosenfeld // *Journal of Statistical Physics*. – 1991. – V. 63. – P. 1177–1190.
24. Solana J.R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids / J.R. Solana. – CRC Press: Taylor & Francis Group. – 2013. – 400 p.
25. Hiroike K. Supplement to Blum's theory for asymmetric electrolytes / K. Hiroike // *Molecular Physics*. – 1977. – V. 33. – P. 1195–1198.

26. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics / I. Prigogine, R. Defay. – Longmans Green and Co. – 1954. – 543 p.
27. Sirdeshmukh D.B. Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties / D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2001. – 299 p.
28. Blum L. Primitive electrolytes in the mean spherical approximation / L. Blum // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. – 1980. – V. 5. – P. 1–66.
29. ЮХНОВСКИЙ И.Р. Статистическая теория классических равновесных систем / И.Р. ЮХНОВСКИЙ, М.Ф. Головкин. – Киев: Наукова думка. – 1980. – 372 с.
30. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition / W.M. Haynes. – CRC Press: Taylor & Francis Group. – 2017. – 2643 p.
31. Batsanov S.S. Introduction to Structural Chemistry / S.S. Batsanov, A.S. Batsanov. – Springer Science + Business Media, Dordrecht. – 2012. – 542 p.
32. Waisman E. Exact Solution of an Integral Equation for the Structure of a Primitive Model of Electrolytes / E. Waisman, J.L. Lebowitz // Journal of Chemical Physics. – 1970. – V. 52. – P. 4307–4309.
33. Macleod A.C. High-temperature thermodynamic properties of the alkali-metal fluorides / A.C. Macleod // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1. – 1973. – V. 69. – P. 2026–2035.
34. Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х томах. Т. 4. Кн. 2 / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – М.: Наука. – 1978. – 328 с.
35. Марков Б.Ф. Термохимическое исследование расплавленных солевых смесей в системе  $KCl-CaCl_2$  / Б.Ф. Марков, Т.А. Тишура // Украинский химический журнал. – 1973. – Т. 39. – С. 757–760.
36. Chase M.W. NIST-JANAF. Thermochemical Tables / M.W. Chase // Available at: <https://janaf.nist.gov>.
37. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed. / I. Barin, G. Platzki. – VCH Verlag, Weinheim. – 1995. – 2003 p.

38. Pankratz L.B. Thermodynamic Properties of Halides / L.B. Pankratz. – Bulletin, United States Department of the Interior. – 1984. – 810 p.
39. Марков Б.Ф. Термохимическое исследование расплавленных солевых смесей системы  $\text{CaCl}_2\text{--RbCl}$  / Б.Ф. Марков, Т.А. Тишура, А.Н. Бударина // Украинский химический журнал. – 1972. – Т. 38. – С. 823–825.
40. Марков Б.Ф. Термохимическое исследование системы  $\text{CaCl}_2\text{--CsCl}$  / Б.Ф. Марков, Т.А. Тишура, А.Н. Бударина // Украинский химический журнал. – 1974. – Т. 40. – С. 242–244.
41. Минченко В.И. Ионные расплавы. Упругие и калорические свойства / В.И. Минченко, В.П. Степанов. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2008. – 367 с.
42. Marchidan D.I. Thermal properties of  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$  and binary mixture  $\text{KCl} + \text{CsCl}$ . High temperature heat content / D.I. Marchidan, L. Pandele // Revue Roumaine de Chimie. – 1975. – V. 20. – P. 299–304.
43. Kaylor C.E. High temperature heat content and entropies of cesium chloride and cesium iodide / C.E. Kaylor, G.E. Walden, D.F. Smith // Journal of Physical Chemistry. – 1960. – V. 64. – P. 276–278.
44. Douglas T.B. Measured enthalpy and derived thermodynamic properties of crystalline and liquid potassium chloride,  $\text{KCl}$ , from 273 to 1174 K / T.B. Douglas, A.W. Harman // Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry. – 1974. – V. 78. – P. 515–529.
45. Thompson W.T. Drop calorimetric measurements on some chlorides, sulfides, and binary melts / W.T. Thompson, S.N. Flengas // Canadian Journal of Chemistry. – 1971. – V. 49. – P. 1550–1563.
46. Bockris J.O.M. The compressibilities, free volumes and equation of state for molten electrolytes: some alkali halides and nitrates / J.O.M. Bockris, N.E. Richards // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1957. – V. 241. – P. 44–66.
47. Ksiazek K. Changes in the heat capacity of alkali halides on passing through the melting point and the vacancy model of melting / K. Ksiazek, T. Gorecki // Journal of Materials Science Letters. – 2001. – V. 20. – P. 1623–1625.

48. Beneš O. A comprehensive study of the heat capacity of CsF from  $T=5\text{ K}$  to  $T=1400\text{ K}$  / O. Beneš, R.J.M. Konings, D. Sedmidubsky, M. Beilmann, O.S. Valu, E. Capelli, M. Salanne, S. Nichenko // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – V. 57. – P. 92–100.

49. FTsalt. FACT Salt Phase Diagrams // Available at: <http://www.crct.polymtl.ca>

50. Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 2. Двойные системы с общим анионом / В.И. Посыпайко и др. – М.: Metallurgia. – 1977. – 304 с.

## **ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

### **Статьи**

1. Давыдов А.Г. Расчет линий ликвидус в солевых смесях LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // *Расплавы*. – 2021. – № 3. – С. 233-242.

2. Davydov A.G. Estimation of ion-induced dipole interactions to the thermodynamics of alkali halide melts / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 318. – Article number 114045.

3. Давыдов А.Г. Расчет поверхности ликвидус в бинарных солевых смесях NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF и NaCl–CsCl эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // *Расплавы*. – 2020. – № 5. – С. 508-520.

4. Давыдов А.Г. Модель поляризационных взаимодействий ионов в расплавах галогенидов цезия на основе термодинамической теории возмущений / А.Г. Давыдов, Е.В. Смолярчук, Н.К. Ткачев // *Расплавы*. – 2019. – № 6. – С. 513-530.

### **Тезисы докладов**

1. Давыдов А.Г. Статистико-термодинамический расчет фазовых равновесий расплав-кристалл на диаграммах состояния фторидных смесей щелочных металлов / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // Тезисы докладов XXXI Российской

- молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2021. – С. 140.
2. Давыдов А.Г. Расчеты термодинамических характеристик и поверхности ликвидус в системе Li,Na,K||F при учете заряд-дипольных взаимодействий между ионами / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2020. – С. 224.
3. Давыдов А.Г. Статистико-термодинамическая модель учета поляризационного вклада в свободную энергию многокомпонентных жидкосолевых систем типа FLiNaK / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2020. – С. 225.
4. Давыдов А.Г. Статистико-термодинамическая модель для расчета линий ликвидус бинарных фторидно-хлоридных смесей щелочных металлов / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург. – 2020. – С. 115-118.
5. Davydov A.G. Simulation of the melting characteristics of rubidium halides with the inclusion of polarization effects in the energy of molten phase by the TPT-method / A.G. Davydov, E.V. Smolyarchuk // Book of Abstracts of the XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019». – Saint Petersburg. – 2019. – P. 391.
6. Smolyarchuk E.V. Modeling of the liquidus and thermodynamic properties for halide melts of sodium and cesium by means of thermodynamic perturbation theory / E.V. Smolyarchuk, A.G. Davydov // Book of Abstracts of the XI International

Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019». – Saint Petersburg. – 2019. – P. 431.

7. Davydov A.G. Calculation of the contribution of polarization interactions in the energy of alkali halide melts by the method of thermodynamic perturbation theory / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // Book of Abstracts of the XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Saint Petersburg. – 2019. – P. 14.

8. Davydov A.G. TPT-modeling of the liquidus surface in molten alkali metal halides with the inclusion of the ion polarization effect / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // Book of Abstracts of the XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Saint Petersburg. – 2019. – P. 149.

9. Davydov A.G. Estimation of melting characteristics of alkali metal halide salts at the inclusion of polarization effects in the energy of melts within the thermodynamic perturbation theory / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // Book of Abstracts of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Saint Petersburg. – 2019. – V. 1. – P. 123.

10. Davydov A.G. Modeling of the thermodynamic properties of molten sodium and cesium halides considering polarization effects by means of variational thermodynamic perturbation theory / A.G. Davydov, E.V. Smolyarchuk, N.K. Tkachev // Book of Abstracts of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Saint Petersburg. – 2019. – V. 1. – P. 124.

11. Davydov A.G. Application of thermodynamic perturbation theory to the consideration of polarization effects for ions of molten salts / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // Abstracts of the 11th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology. – Orleans. – 2019. – P. 89.

12. Давыдов А.Г. Модель учета поляризационного вклада в энергии галогенидных расплавов цезия в рамках термодинамической теории возмущений / А.Г. Давыдов, Е.В. Смолярчук // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием

«Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2019. – С. 185.

13. Смолярчук Е.В. Статистико-термодинамический расчет характеристик плавления галогенидов цезия при учете поляризационных взаимодействий между ионами солевого расплава / Е.В. Смолярчук, А.Г. Давыдов // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2019. – С. 225.

14. Davydov A.G. Thermodynamic characteristics of molten salts considering polarization effects / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // Book of Abstracts of the XV Russian Conference (with international participation) on Thermophysical Properties of Substances. – Moscow. – 2018. – P. 42-43.

15. Davydov A.G. Estimation of the polarization interactions contribution into thermodynamics of molten salts / A.G. Davydov, N.K. Tkachev // Book of Abstracts of the 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry. – Yekaterinburg. – 2018. – P. 65.

16. Давыдов А.Г. Межионные взаимодействия в солевых расплавах при учете поляризационных эффектов / А.Г. Давыдов, Н.К. Ткачев // Тезисы докладов XXI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород. – 2018. – С. 22.

17. Давыдов А.Г. Статистико-термодинамическая модель учета поляризационных взаимодействий между ионами в расплавах / А.Г. Давыдов // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2018. – С. 210.

18. Смолярчук Е.В. Влияние поляризационных взаимодействий на термодинамику и ликвидус галогенидных расплавов щелочных металлов / Е.В. Смолярчук, А.Г. Давыдов // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2018. – С.240.