

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН**

На правах рукописи

Давыдов Александр Георгиевич

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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена в лаборатории расплавленных солей им. М.В. Смирнова ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Ткачѳв Николай Константинович**,
доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Официальные оппоненты: **Кондратюк Игорь Мирославович**,
доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО Самарского государственного технического университета

Рыльцев Роман Евгеньевич,
доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией неупорядоченных систем ФГБУН Института металлургии Уральского отделения РАН

Ведущая организация: **ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук**

Защита состоится «30» ноября 2022 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihte.uran.ru/?page_id=17962

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru

Автореферат разослан «___» сентября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования:

Практический интерес к расплавленным солевым системам, в частности к галогенидам щелочных металлов (ГЦМ), обусловлен их широким применением в различных промышленных областях: от производства легких металлов, электрорафинирования и переработки, до ядерных технологий и т.д. [1]. В последнее время все большее внимание сосредоточено на использовании галогенидных расплавов для создания жидкосолевых ядерных реакторов. Обсуждаются схемы переработки отработавшего ядерного топлива с их участием. Расплавленные соли получили широкое распространение в солнечной энергетике. Кроме того, жидкие ГЦМ давно используются в процессах электролитического получения металлов [2].

В вопросах, связанных с материаловедением и технологиями процессов, одними из ключевых являются сведения о термодинамической стабильности и границах существования фаз или, другими словами, данные о свободной энергии и температуре фазовых превращений. Поскольку жидкие соли в большинстве этих процессов являются теплоносителями [1], важное значение имеют достоверные сведения об энтальпии и теплоемкости. Отметим здесь и на плотность, которая является важнейшим параметром состояния.

Для большинства галогенидов щелочных металлов такие термодинамические данные уже получены экспериментальным путем [3]. Однако ввиду сложностей проведения высокотемпературных исследований, а также высокой агрессивности этих сред, экспериментальные данные различных авторов зачастую имеют существенные расхождения. Теоретические методы исследования в этом случае способствуют, в первую очередь, общему пониманию трендов при изменении химического состава и, во-вторых, получению новых данных о термодинамических свойствах в области высоких температур. При этом важнейшей задачей физико-химической теории, конечно, является объяснение взаимосвязи макроскопических свойств с микроскопической природой солевых расплавов.

Наиболее подходящими модельными объектами для совершенствования как методик теоретического описания свойств, так и экспериментальных методических

разработок являются расплавы ГЦМ. Поэтому теории расплавленных солей и галогенидов щелочных металлов, в частности, посвящено большое количество работ, направленных на более точное описание термодинамических свойств и фазовых равновесий [1].

Широкое распространение в этой области получили полуэмпирические методы расчетов, основанные на термодинамическом моделировании [4]. Однако данная группа методов опирается на использование экспериментальных данных для простых систем при расчетах свойств многокомпонентных смесей.

Другое направление в моделировании позволяет реализовать молекулярно-динамический расчет свойств расплавов даже при использовании инструментов квантово-химической теории для рассмотрения эффектов поляризуемости ионов [5]. Данный подход обеспечивает неплохую точность при описании свойств, однако специфика его применения заключается в сугубо конкретных системах, что само по себе не дает возможности общепринятого теоретического анализа роли тех или иных вкладов в межйонное взаимодействие для целых подклассов солей.

В то же время наглядное теоретическое описание большого массива экспериментальных данных с помощью точно решаемых моделей статистической теории, учитывающих эффекты второго порядка в электростатике межйонного взаимодействия, к настоящему моменту отсутствует. Последнее связано с математическими трудностями решения интегральных уравнений для радиальных функций распределения. Это же касается и термодинамической теории возмущений (thermodynamic perturbation theory – ТРТ), построенной, например, на основе модели заряженных твердых сфер для учета поляризационных эффектов.

Отметим, что ТРТ-метод для описания термодинамики солевых расплавов ранее вообще не рассматривался. Между тем, именно такой статистико-термодинамический подход при использовании наименьшего набора исходных параметров теории, определяющих катион-анионный состав расплава (ионных радиусов и поляризуемостей), смог бы позволить провести анализ следствий учета различных межйонных эффектов, в частности, ионной поляризуемости, которая, в принципе, должна быть учтена для более точного описания свойств расплавов [6].

Статистико-термодинамический анализ целого массива экспериментальных данных по свободной энергии, энтальпии, теплоемкости, плотности, температурам плавления ГЦМ ранее проведен не был, и его реализация является актуальной задачей физической химии. Поэтому **целью настоящей работы** является разработка термодинамической теории возмущений, учитывающей эффекты поляризации ионов на основе модели заряженных твердых сфер, для описания термодинамических свойств расплавов ГЦМ, а также их температур плавления.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка варианта термодинамической теории возмущений для учета поляризационных эффектов между ионами в солевых расплавах на основе модели заряженных твердых сфер и оценка величины различных вкладов во взаимодействие на примере расплавленных галогенидов щелочных металлов.

2. Описание свободной энергии Гиббса и энтальпии расплавленных ГЦМ и анализ роли заряд-дипольного вклада в их термодинамические характеристики.

3. Интерпретация данных по теплоемкости в зависимости от катион-анионного состава (ионных радиусов и поляризуемостей) расплавов ГЦМ.

4. Описание равновесной плотности и исследование зависимости отдельных вкладов в давление расплавов ГЦМ от различий в размерах катиона и аниона.

5. Статистико-термодинамический анализ влияния катион-анионного состава на температуру плавления галогенидов щелочных металлов и описание ликвидуса на фазовых диаграммах их бинарных смесей эвтектического типа.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Разработан вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий на основе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер учесть заряд-дипольный вклад в межйонное взаимодействие расплавленных солей.

2. Изучено влияние заряд-дипольных (индукционных) взаимодействий на термодинамические свойства расплавленных галогенидов щелочных металлов. Установлено, что учет индукционного вклада приводит к понижению их свободной энергии и энтальпии, а также к повышению плотности и теплоемкости.

3. Показано, что теплоемкость щелочно-галогидных расплавов зависит от различия в размерах катиона и аниона, возрастая по мере увеличения разности ионных радиусов.

4. Разработано уравнение состояния для расчета плотности расплавленных солей и установлена зависимость различных вкладов в давление от катион-анионного состава галогенидов щелочных металлов.

5. Предложено теоретическое объяснение понижения приведенной температуры плавления с ростом различий в радиусах катиона и аниона галогенидов щелочных металлов.

6. Представлено теоретическое описание кривых ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных щелочно-галогидных смесей эвтектического типа.

Практическая значимость работы:

1. Предложенная модель может быть использована для вычисления различных термодинамических характеристик и положения ликвидуса в более сложных по своему составу солевых расплавах.

2. Полученные выражения для заряд-дипольного вклада в свободную энергию, энтальпию, давление, химические потенциалы могут применяться для расчета термодинамических свойств различных ионных жидкостей с более сложным строением ионов.

3. Теоретический анализ 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 расплавов.

4. Разработанный вариант уравнения состояния может быть использован для вычисления плотности расплавленных солей при различных условиях, в том числе при высоких давлениях.

5. Предложенная модель, полученные выражения и результаты анализа могут быть использованы в справочной или учебно-методической литературе, связанной с вопросами строения и свойств расплавленных солей.

Методология и методы 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 сингулярной модели 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, пропорциональный R^{-4} [6]. Затем следуют лондоновский дисперсионный терм и заряд-квадрупольное взаимодействие, пропорциональные R^{-6} . Последние два вклада по оценкам оказываются на порядок меньше, чем индукционные взаимодействия, и поэтому далее не рассматриваются.

Поскольку поляризационные эффекты вносят существенно меньший вклад в энергию расплава по сравнению с кулоновским взаимодействием, заряд-дипольный терм учитывается как небольшое по величине возмущение в энергию исходной системы заряженных твердых сфер. Учет многочастичных по своей природе поляризационных эффектов также сводится к рассмотрению парных взаимодействий с помощью кооперативного параметра – диэлектрической проницаемости, которая вычисляется во всей работе по уравнению Клаузиуса-Моссотти из табличных значений поляризуемостей ионов, взятых по Полингу [3].

Для расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий используются следующие методики и подходы:

1. Свободная энергия системы сравнения включает в себя три слагаемых: вклад поступательных степеней свободы [7], вклад твердосферного отталкивания

в приближении Мансури-Карнагана-Старлинга-Леланда (MCSL) [8] и кулоновский вклад в среднесферическом приближении (mean spherical approximation – MSA) [9].

2. Учет дополнительного заряд-дипольного вклада в свободную энергию Гиббса осуществляется с помощью термодинамической теории возмущений [10].

3. Вычисление изохорных теплоемкостей осуществляется стандартным путем численного дифференцирования поступательного, кулоновского и заряд-дипольного вкладов во внутреннюю энергию расплавов ГЦМ по температуре.

4. Расчет плотности расплавов производится на основе нескольких вариантов уравнений состояния, в которых отдельные вклады в межионное взаимодействие учитываются с помощью выражений для давления [8, 9] и по теореме вириала [7], а заряд-дипольный терм также выводится из выражения для свободной энергии.

5. Положение фазовых равновесий находится из условия равенства химических потенциалов компонентов расплава и кристалла в точке фазового перехода. Химические потенциалы ионных кристаллов рассчитываются на основе формулы Борна-Майера при учете колебательного вклада по модели Дебая [11].

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Разработанный вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий учитывать взаимодействие зарядов и индуцированных диполей в солевых расплавах.

2. Результаты анализа роли заряд-дипольного вклада в свободную энергию, а также результаты расчета свободной энергии Гиббса и энтальпии расплавов ГЦМ.

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

4. Уравнение состояния для вычисления плотности расплавленных солей и результаты анализа влияния катион-анионного состава на различные вклады в приведенное давление галогенидов щелочных металлов.

5. Модель для расчета температур плавления галогенидов щелочных металлов, а также кривых ликвидуса на фазовых диаграммах их бинарных смесей эвтектического типа при учете поляризуемостей ионов.

Степень достоверности:

Достоверность результатов настоящего исследования обеспечена использованием проверенных моделей и подходов статистической теории, широко применяемых при описании структуры и свойств различных жидкофазных систем, а также хорошим качественным и количественным согласием результатов расчетов с экспериментальными и теоретическими данными различных авторов.

Личный вклад:

Общая концепция работы сформулирована научным руководителем д.х.н. Н.К. Ткачевым. Постановка целей и задач исследования, анализ и обсуждение результатов расчетов проводились научным руководителем и автором совместно. Личный вклад автора состоит в подборе и изучении литературных данных, выводе формул в рамках термодинамической теории возмущений, написании расчетных программ, проведении расчетов термодинамических характеристик и фазовых равновесий, а также обработке полученных результатов.

Апробация работы:

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 18-03-00606, № 18-33-01234 и № 19-33-90180. Результаты работы представлены на десяти всероссийских и международных конференциях: Международная конференция «MELTS», 12–18 сентября 2021, г. Екатеринбург; XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 20–23 апреля 2021, г. Екатеринбург; XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 9–13 сентября 2019, г. Санкт-Петербург; XI Международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2019», 9–13 сентября 2019, г. Санкт-Петербург; XXII Международная конференция по химической термодинамике в России, 19–23 июня 2019, г. Санкт-Петербург; XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 23–26 апреля 2019, г. Екатеринбург;

XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ, 15–19 октября 2018, г. Москва; 16th IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, 2–6 июля 2018, г. Екатеринбург; XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), 15–17 мая 2018, г. Нижний Новгород; XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 25–27 апреля 2018, г. Екатеринбург.

Публикации:

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 26 научных публикациях, в том числе в 6 статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также в 20 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем работы:

Работа изложена на 142 страницах и состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включает 9 таблиц и 23 рисунка. Список литературы содержит 178 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость, сведения об апробации работы.

В первой главе диссертационной работы содержится обзор литературы, посвященный теоретическим представлениям о природе возникновения сил межмолекулярного взаимодействия в расплавах, рассмотрены особенности их описания по модели заряженных твердых сфер, а также методы классического и квантового компьютерного моделирования свойств расплавленных солей, изложены базовые положения термодинамической теории возмущений, применяемые для описания структурных и термодинамических характеристик жидкофазных систем.

Во второй главе приведены оценки величины различных вкладов второго порядка в парный потенциал межионного взаимодействия, предложен вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий учесть индукционную добавку в свободную энергию, а также представлены результаты анализа роли этой поправки в свободную энергию Гиббса и энтальпию всех расплавов ГЦМ.

Щелочно-галогидный расплав рассматривается как ионная смесь, состоящая из равного числа ($N_1=N_2=1/2N$) катионов Me^+ с зарядом $+1e$ и анионов X^- с зарядом $-1e$ (где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Доля ионов i -го сорта определяется как $x_i=N_i/N=1/2$, а диаметры катиона и аниона как d_1 и d_2 .

Свободную энергию Гиббса расплава можно представить в виде суммы:

$$G = F_{chs} + F_{pol} + PV \equiv F_{tr} + F_{hs} + F_q + F_{pol} + PV, \quad (1)$$

где F_{chs} – свободная энергия системы сравнения заряженных твердых сфер, которая включает в себя: F_{tr} – вклад поступательных степеней свободы [7]; F_{hs} – вклад твердосферного отталкивания в приближении MCSL [8]; F_q – кулоновский вклад в среднесферическом приближении [9]. F_{pol} – добавка в энергию системы сравнения за счет поляризационных взаимодействий, P – давление, V – объем смеси.

Для расплавов ГЦМ дополнительный вклад в парный потенциал за счет заряд-дипольного взаимодействия ($\sim R^{-4}$) на порядок превышает величину диполь-дипольного ($\sim R^{-6}$) и диполь-квадрупольного ($\sim R^{-8}$) термов. Например, в случае пары Na–Cl на расстоянии $d=3.01 \text{ \AA}$ их значения составляют -0.439 , -0.0117 и -0.00176 эВ, соответственно. Поэтому менее существенные взаимодействия, пропорциональные R^{-6} и R^{-8} , в дальнейшем не рассматриваются.

Индукционный вклад в свободную энергию записывается в форме:

$$F_{pol} = \frac{N}{4 \cdot \pi^2} \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^\infty \varphi_{ij}^{pol}(k) \cdot (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk + \frac{N \cdot \rho}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \varphi_{ij}^{pol}(0). \quad (2)$$

Здесь $\rho=N/V$ – численная плотность, k – волновое число, $S_{ij}^{chs}(k)$ – парциальные структурные факторы системы сравнения заряженных твердых сфер, $\varphi_{ij}^{pol}(k)$ – возмущающая индукционная добавка в парный потенциал в Фурье-пространстве:

$$\varphi_{ij}^{pol}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left[\frac{\sin(kd_{ij})}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos(kd_{ij})}{kd_{ij}} + \text{Si}(kd_{ij}) - \frac{\pi}{2} \right], \text{ где } \text{Si}(kd_{ij}) = \int_0^{d_{ij}} \frac{\sin(kR)}{R} dR. \quad (3)$$

Здесь $\text{Si}(kd_{ij})$ – интегральный синус, $d_{ij}=(d_i+d_j)/2$ – сумма радиусов двух ионов, а параметр E_{ij} описывает характерную величину энергии заряд-дипольного взаимодействия пары ионов и определяется выражением [6]:

$$E_{ij} = \frac{Z_i^2 e^2 b_j^3}{\varepsilon} \cdot \frac{(\varepsilon - 1) \cdot b_j^3 - (\varepsilon + 2) \cdot \alpha_j}{(2\varepsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2(\varepsilon - 1) \cdot \alpha_j} + \frac{Z_j^2 e^2 b_i^3}{\varepsilon} \cdot \frac{(\varepsilon - 1) \cdot b_i^3 - (\varepsilon + 2) \cdot \alpha_i}{(2\varepsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2(\varepsilon - 1) \cdot \alpha_i}, \quad (4)$$

где e – элементарный заряд, ε – диэлектрическая постоянная среды, Z_i – электровалентность i -го иона, α_i – его поляризуемость, b_i – радиус борновской полости, который естественно приравнять ионному радиусу ($R_i=d_i/2$). В качестве параметров парного взаимодействия во всех расчетах в данном исследовании использованы значения ионных радиусов Фуми-Тоси и поляризуемостей Полинга.

В таблице 1 представлены результаты расчетов заряд-дипольного вклада в свободную энергию всех расплавов ГЦМ. Расчетные данные для каждой соли представлены в кДж/моль – верхние строчки таблицы, и в процентном отношении к полной свободной энергии Гиббса – нижние строчки.

Таблица 1 – Результаты расчетов заряд-дипольного вклада в свободную энергию Гиббса жидких ГЦМ (G_{pol}) в точках плавления (данные представлены в кДж/моль и в процентах от свободной энергии Гиббса расплавов)

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

Видно, что для всех галогенидов величина возмущения за счет индукционных взаимодействий является отрицательной, то есть приводит к понижению свободной энергии в соответствии принципом Гиббса-Боголюбова.

Таким образом, показано, что модель заряженный твердых сфер является хорошим базисом для построения ТРТ. Относительная величина поправки укладывается в диапазон до 10 %, что обосновывает применение ТРТ-подхода на этой основе. Абсолютное значение заряд-дипольного вклада в свободную энергию ГЦМ находится в диапазоне 30–60 кДж/моль и увеличивается в системах, содержащих наименьшие катионы, а также наиболее крупные и поляризуемые анионы.

В рамках предложенной ТРТ-модели получены температурные зависимости энтальпии и свободной энергии Гиббса для всех 20 расплавов ГЦМ. В таблице 2 в качестве примера представлены результаты расчета свободной энергии некоторых фторидов и хлоридов щелочных металлов в сопоставлении с экспериментом.

Таблица 2 – Результаты расчетов свободной энергии Гиббса расплавов ГЦМ в точках плавления ($G_{\text{расчетн.}}$), а также ее температурные зависимости в кДж/моль в сопоставлении с экспериментальными данными [12] ($G_{\text{эксп.}}$)

MeX	$G_{\text{расчетн.}}$ при T_m	$G_{\text{эксп.}}$ при T_m	$G_{\text{расчетн.}}$ от T	$G_{\text{эксп.}}$ от T
LiF	-1079.101	-1127.906	$-942.013 - 122.087 \cdot T/10^3$	$-964.517 - 145.491 \cdot T/10^3$
NaF	-1003.5	-1039.868	$-807.694 - 154.262 \cdot T/10^3$	$-839.158 - 158.132 \cdot T/10^3$
KF	-891.788	-939.951	$-699.386 - 169.936 \cdot T/10^3$	$-748.656 - 168.992 \cdot T/10^3$
LiCl	-879.567	-935.889	$-774.803 - 118.449 \cdot T/10^3$	$-806.848 - 145.971 \cdot T/10^3$
NaCl	-859.22	-900.097	$-671.194 - 174.671 \cdot T/10^3$	$-709.468 - 177.102 \cdot T/10^3$
KCl	-796.614	-836.99	$-604.856 - 183.54 \cdot T/10^3$	$-644.578 - 184.165 \cdot T/10^3$

Погрешности между расчетными и экспериментальными данными по свободной энергии и энтальпии для большинства галогенидов не превышают 10 %.

Третья глава работы посвящена анализу изменения теплоемкости жидких галогенидов щелочных металлов в зависимости от их катион-анионного состава. На этой основе предложен ключ к систематизации экспериментальных данных из литературы, а также описана роль отдельных вкладов в теплоемкость всех 20 ГЦМ.

Для проведения такого анализа диаметры ионов удобно представить как $d_1 = d \cdot (1 + \delta)$ и $d_2 = d \cdot (1 - \delta)$, где $d = (d_1 + d_2)/2$ является суммой радиусов катиона и аниона, а безразмерный параметр $\delta = (d_1 - d_2)/(d_1 + d_2)$ описывает их разность. Теплоемкость расплавов ГЦМ записывается в виде суммы поступательного,

кулоновского и индукционного вкладов. Поскольку вклад поступательного движения хорошо известен в расчете на ион ($3/2 \cdot k_B$), то путем численного дифференцирования кулоновской и индукционной части энергии по температуре вычисляются соответствующие вклады в изохорную теплоемкость. Разложение в ряд кулоновского вклада в теплоемкость демонстрирует четный характер от δ :

$$\frac{C_V}{N \cdot k_B} = \frac{1}{2 \cdot \Theta} \cdot \frac{\lambda}{(1 + \lambda) \cdot (1 + 2 \cdot \lambda)} \cdot \left[1 + 3 \cdot \frac{\lambda^2}{(1 + \lambda)^2} \cdot \delta^2 \right] + O(\delta^4). \quad (5)$$

Здесь $\Theta = k_B \cdot T \cdot \varepsilon \cdot d / e^2$ – безразмерная температура, приведенная к характерной кулоновской энергии, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $\lambda = \Gamma \cdot d$, параметр Γ описывает затухание осцилляций плотности заряда вокруг центрального иона [9]. Поскольку все параметры, кроме δ , в выражении (5) являются положительными, видно, что основной кулоновский вклад в теплоемкость всегда приводит к ее

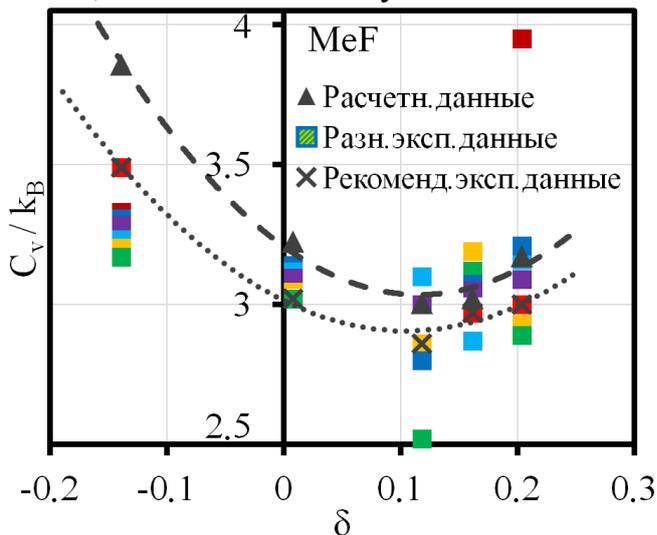


Рисунок 1 – Результаты расчетов теплоемкостей жидких фторидов щелочных металлов в точке плавления в зависимости от разности радиусов катиона и аниона

увеличению в несимметричном случае.

На рисунке 1 в качестве примера представлены результаты расчетов теплоемкости фторидов щелочных металлов в зависимости от различия в размерах катиона и аниона. Темно-серыми треугольными маркерами обозначены результаты расчетов в рамках предложенной модели, цветными квадратными маркерами нанесены экспериментальные данные различных авторов, а темно-серыми крестообразными маркерами –

наиболее близкие по тренду к результатам расчетов литературные значения. Видно, что для солей с одинаковым анионом существует тенденция к росту теплоемкости по мере увеличения различий в размерах катиона и аниона, обусловленная кулоновским вкладом в теплоемкость. Однако учет заряд-дипольных

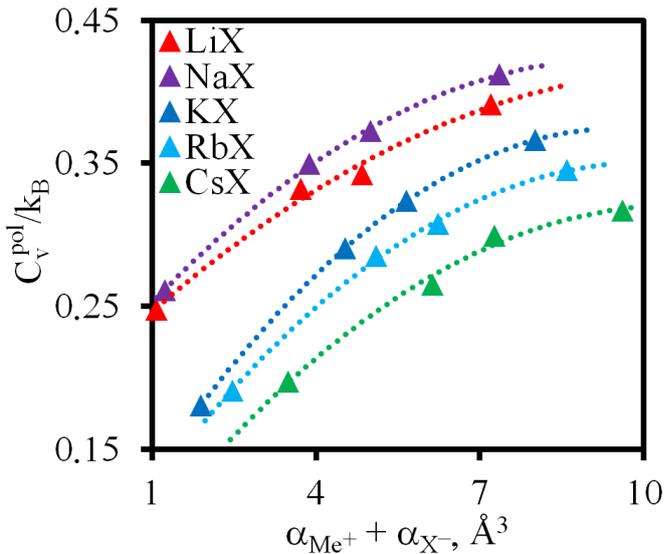


Рисунок 2 – Результаты расчетов индукционного вклада в теплоемкость жидких ГЦМ при температурах плавления в зависимости от суммы поляризуемостей катиона и аниона

ГЦМ и способно обеспечить количественное предсказание с экспериментом.

Проанализированы четыре варианта уравнений состояния жидких ГЦМ, в которых: (1) кулоновский и заряд-дипольный вклады в давление найдены по теореме вириала $\phi \equiv p/\tilde{\rho} = \frac{1}{2} E/Nk_B T$, где $p = Pd^3/k_B T$ – безразмерное давление, а $\tilde{\rho} = \rho d^3$ – безразмерная плотность; (2) кулоновский вклад найден по теореме вириала, а заряд-дипольный вклад выведен из свободной энергии путем дифференцирования по плотности; (3) кулоновский вклад взят из формулы для давления [9], а заряд-дипольный найден по теореме вириала; (4) кулоновский вклад взят из [9], а заряд-дипольный терм получен из выражения для свободной энергии. Твердосферное отталкивание ионов учитывается в рамках приближения MCSL [8].

С помощью уравнения состояния 1, полученного по теореме вириала, в работе проведен анализ различных вкладов в давление жидких ГЦМ в зависимости от коэффициента упаковки, а также от их катион-анионного состава. На рисунке 3 в качестве примера представлены результаты расчетов отдельных вкладов в приведенное давление в зависимости от суммы (а) и разности (б) радиусов ионов.

взаимодействий приводит к нарушению характерной кулоновской симметрии относительно изменения знака δ , способствуя более существенному росту теплоемкости в расплавах, содержащих наименьшие по размеру катионы, а также наиболее крупные и поляризуемые анионы (рисунок 2).

В четвертой главе обсуждается уравнение состояния, учитывающее индукционное взаимодействие между ионами в жидкосолевом расплаве, которое позволяет представить анализ изменений плотности во всем ряду

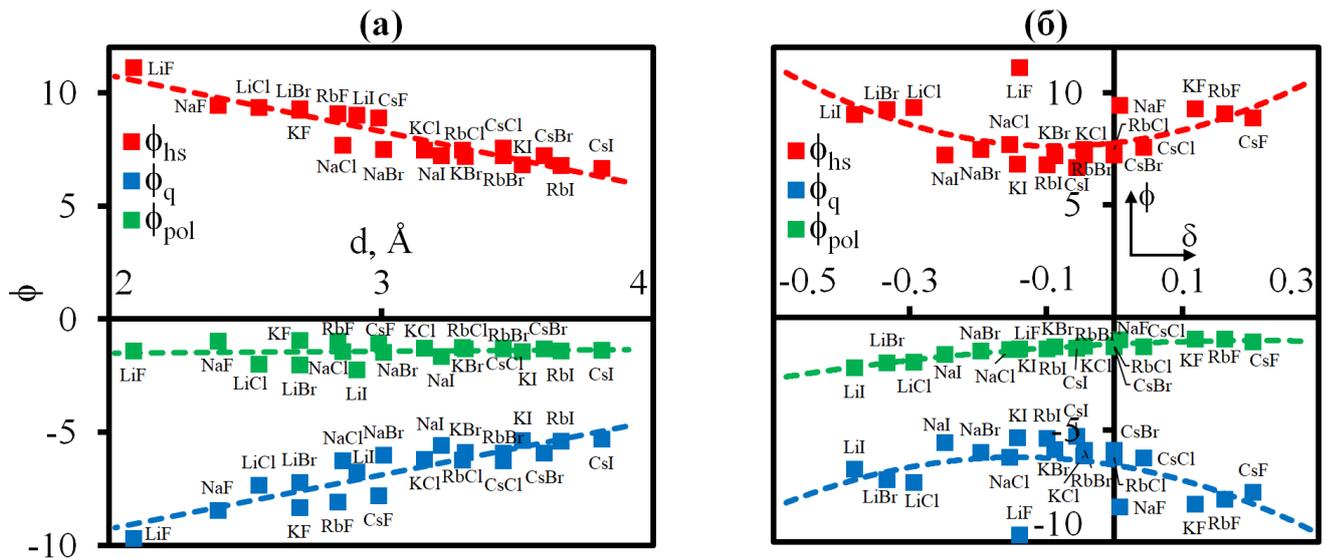


Рисунок 3 – Твердосферный (■), кулоновский (■) и заряд-дипольный (■) вклады в приведенное давление жидких ГЦМ при их температурах плавления в зависимости от суммы (а) и разности (б) радиусов катиона и аниона

Видно, что величина кулоновского и твердосферного вкладов в приведенное давление уменьшается с ростом суммы ионных радиусов и, наоборот, увеличивается с ростом различий в радиусах катиона и аниона. Индукционный вклад в целом повторяет тренд кулоновского терма, составляя 5–10 % от его величины, но становится более существенным при малых значениях параметра δ .

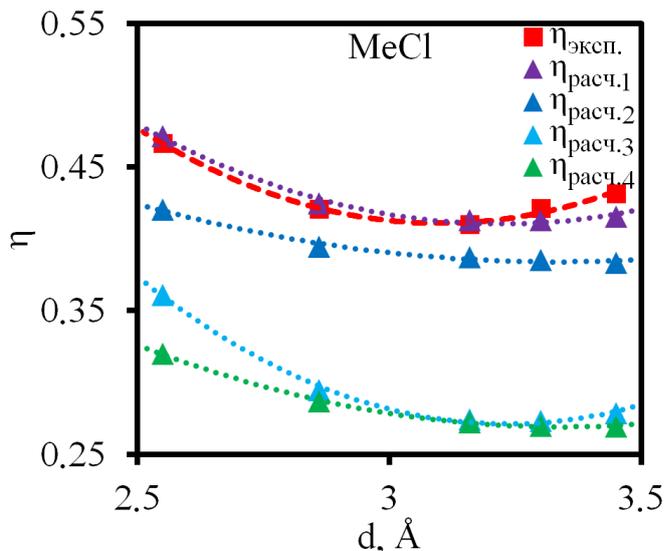


Рисунок 4 – Результаты расчетов коэффициента упаковки жидких хлоридов щелочных металлов

На рисунке 4 в качестве примера представлены результаты расчетов плотности жидких хлоридов щелочных металлов с использованием четырех предложенных уравнений состояния в сопоставлении с экспериментом (■) [3]. Из рисунка видно, что наилучшего согласия между экспериментальными и расчетными данными удается достичь с помощью вириального уравнения состояния (погрешности расчетов для всех ГЦМ не превышают 10 %).

В пятой главе разработанная ГРТ-модель применена к описанию температур плавления ГЦМ, а также кривых ликвидуса на фазовых диаграммах их бинарных эвтектических смесей. Кроме того, предложено теоретическое объяснение изменения температур плавления в подгруппе ГЦМ с изменением их состава.

Температуры плавления вычисляются из равенства химических потенциалов компонента в обеих фазах в точке равновесия при заданном составе и давлении. При этом химический потенциал расплава включает в себя поступательный, твердосферный и кулоновский вклады, а также выведенную из выражения (2) заряд-дипольную поправку. Химический потенциал кристалла ГЦМ описывается формулой Борна-Майера с учетом колебательного вклада по модели Дебая [11].

На рисунке 5 представлены данные по приведенным температурам плавления ($T_m^* = k_B \cdot T_m \cdot \epsilon_0 \cdot d / e^2$) всех ГЦМ в зависимости от суммы (а) и разности (б) радиусов ионов. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными не превышает 5–8 %. Для большинства галогенидов трендом является линейное повышение температуры плавления при увеличении суммы радиусов (рисунок 5а). Исключением здесь являются соли лития, которые демонстрируют более низкие температуры по сравнению с другими солями ГЦМ. Очевидно, что объяснить такой тренд в зависимости лишь от суммы радиусов не представляется возможным.

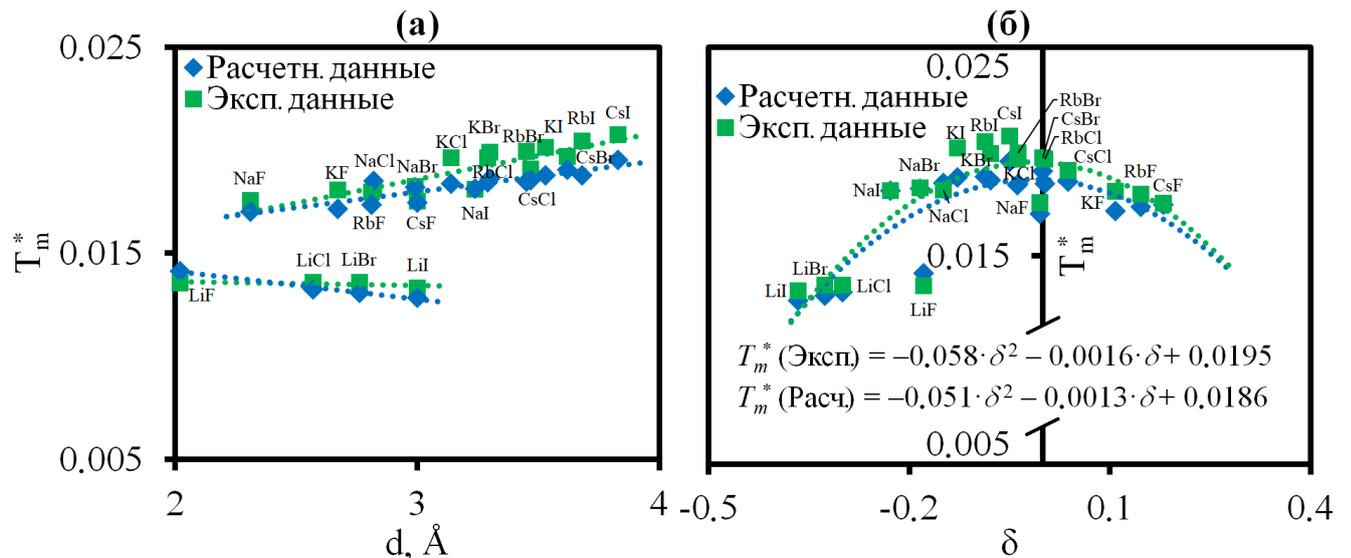


Рисунок 5 – Рассчитанные (\blacklozenge) и экспериментальные (\blacksquare) [3] значения приведенных температур плавления ГЦМ в зависимости от суммы (а) и разности (б) радиусов катиона и аниона

Зависимость температур плавления от разности ионных радиусов ГЦМ проанализирована в работе теоретически с помощью предложенной ТРТ-модели. Показано, что зависимость T_m^* относительно изменения знака δ связана в первую очередь с четным характером кулоновского вклада во внутреннюю энергию расплавов, в то время как энергия ионных кристаллов определяется лишь постоянной решетки и не зависит от разности в размерах катиона и аниона соли. На рисунке 5б наглядно показано, что приведенные температуры плавления ГЦМ понижаются по мере возрастания различий в радиусах катиона и аниона, также демонстрируя четную зависимость от δ . Это иллюстрируют и представленные на графике уравнения линий тренда, в которых коэффициенты перед квадратичным членом по δ являются на порядок больше, чем перед линейным слагаемым.

Расчет кривых ликвидуса на фазовых диаграммах эвтектического типа.

Предлагаемый ТРТ-подход также обобщен для описания ликвидуса в бинарных эвтектических щелочно-галлоидных смесях. На рисунке 6 рассмотрены результаты расчетов кривой ликвидуса на диаграмме CsF–CsCl, полученные с использованием экспериментальной плотности [3] (■), а также в рамках полного варианта теории, включающего вириальное уравнение состояния (■).

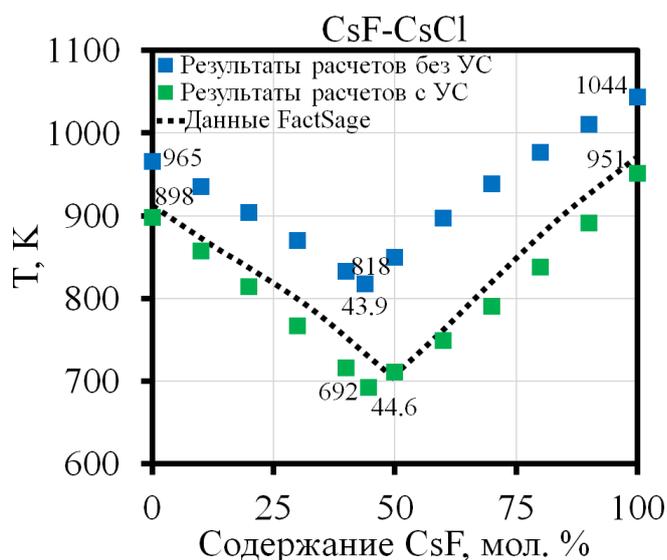


Рисунок 6 – Результаты расчетов ликвидуса на диаграмме плавкости CsF–CsCl (■ и ■) в сопоставлении с данными FactSage (---)

Видно, что оба варианта теории хорошо описывают тренд линии ликвидус. Полные условия равновесия, включающие равенство давлений жидкой и твердой фаз, в большинстве случаев приводят к лучшему согласию с экспериментальными данными. Кроме того, вариант теории, в которой плотность вычисляется с помощью предложенного уравнения состояния, является более предпочтительной, поскольку не использует данных по плотности расплавов из эксперимента.

ВЫВОДЫ

1. Разработан вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий учесть заряд-дипольный вклад в межионное взаимодействие расплавленных солей на основе системы сравнения заряженных твердых сфер. В рамках предложенной модели найден конкретный вид заряд-дипольной поправки в энергию, давление и химические потенциалы жидкосолевого фазы. Величина индукционного вклада в термодинамические характеристики не превышает 10 %.

2. Установлено, что доля обсуждаемого вклада в свободную энергию закономерно возрастает по мере увеличения поляризуемости аниона. При увеличении радиуса и поляризуемости катиона в рядах солей с одинаковым анионом, наоборот, сначала наблюдается заметное уменьшение, а затем слабый рост заряд-дипольной добавки в свободную энергию.

3. Предложенная модель позволяет с хорошей точностью описать и проанализировать экспериментальные данные по энтальпии и свободной энергии Гиббса расплавов ГЦМ без подгонки параметров. Расхождения между расчетными и экспериментальными данными для большинства солей не превышают 10 %.

4. Показано, что теплоемкость расплавленных галогенидов щелочных металлов должна понижаться по мере увеличения суммы радиусов и, наоборот, возрастать с увеличением различий в размерах катиона и аниона. При этом вклад за счет индукционного взаимодействия приводит к более значительному росту теплоемкости в системах, содержащих наименьшие катионы, а также наиболее крупные и поляризуемые анионы.

5. Разработано ТРТ-уравнение состояния для количественного теоретического описания плотности расплавленных ГЦМ. Погрешности между рассчитанными и экспериментальными значениями коэффициента упаковки щелочно-галогенидных расплавов не превышают 10 %.

6. Предложена модель для описания равновесий между расплавом и кристаллом в солевых системах. Это позволило самосогласованно вычислить температуру и равновесную плотность галогенидов щелочных металлов в точке плавления с точностью до 5–8 %.

7. Проведено теоретическое описание равновесий между расплавом и кристаллом в бинарных солевых смесях эвтектического типа. Величина погрешностей при расчетах кривых ликвидус и эвтектических точек для различных смесей фторидов и хлоридов щелочных металлов составила порядка 10%.

Список цитируемой литературы:

1. Lantelme F. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications / F. Lantelme, H. Groult. – Elsevier, 2013. – 592 p.
2. Habashi F. Handbook of Extractive Metallurgy / F. Habashi. – Wiley-VCH, 1997. – 2426 p.
3. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition / W.M. Haynes. – CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017. – 2643 p.
4. 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.
5. Salanne M. Polarization effects in ionic solids and melts / M. Salanne, P.A. Madden // Molecular Physics. – 2011. – V. 109. – P. 2299–2315.
6. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts / F.H. Stillinger // Molten Salt Chemistry / Ed. by M. Blander. – John Wiley & Sons, 1964. – P. 1–108.
7. ЮХНОВСКИЙ И.Р. Статистическая теория классических равновесных систем / И.Р. ЮХНОВСКИЙ, М.Ф. Головкин. – Киев: Наукова думка, 1980. – 372 с.
8. 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.
9. Blum L. Primitive electrolytes in the mean spherical approximation / L. Blum // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. V. 5 / Ed. by H. Eyring, D. Henderson. – Academic Press, 1980. – P. 1–66.
10. Solana J.R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids / J.R. Solana. – CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013. – 400 p.
11. Mayer J.E. Statistical Mechanics / J.E. Mayer, M.G. Mayer. – John Wiley & Sons, 1940. – 495 p.
12. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables / M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud. – National Institute of Standards and Technology, 1986. – <https://janaf.nist.gov>.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**Статьи:**

1. **Davydov A.G.** Equation of state for molten alkali halides by thermodynamic perturbation theory / **A.G. Davydov**, N.K. Tkachev // The Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – V. 126. – P. 3774–3782.

2. **Davydov A.G.** Heat capacity of molten alkali halides / **A.G. Davydov**, N.K. Tkachev // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 356. – P. 119032-1–119032-8.

3. **Davydov A.G.** Calculation of the liquidus in eutectic salt mixtures LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF, and KF–CsF using a thermodynamic perturbation theory / **A.G. Davydov**, N.K. Tkachev // Russian Metallurgy – 2021. – No. 8. – P. 998–1003.

4. **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. – P. 114045-1–114045-8.

5. **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.

6. **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. **Davydov A.G.** Estimation of the thermochemical properties of molten alkali halides by the method of thermodynamic perturbation theory / **A.G. Davydov**, N.K. Tkachev // Book of Abstracts of the International Conference «Melts». – Yekaterinburg. – 2021. – P. 71.

2. **Davydov A.G.** Perturbation theory for taking into account polarization interactions in the thermodynamics of alkali halide melts / **A.G. Davydov**, N.K. Tkachev // Book of Abstracts of the International Conference «Melts». – Yekaterinburg. – 2021. – P. 82.

3. **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.

4. **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.

5. **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.

6. **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.

7. **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.

8. 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.

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.** 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.

12. **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.

13. **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.

14. **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.

15. 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.

16. **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.

17. **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.

18. **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.

19. **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.

20. 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.