

УДК 544.3.03

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЦЕЗИЯ

© 2022 г. А. Г. Давыдов*, Н. К. Ткачев

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия***E-mail: A.Davydov@ihte.uran.ru*

Поступило в редакцию 03.03.2022 г.

После доработки 21.06.2022 г.

Принято к публикации 13.10.2022 г.

С помощью термодинамической теории возмущений на базе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер предложено уравнение состояния щелочно-галлоидного расплава, учитывающее поляризуемости ионов соли. На примере расплавленных галогенидов цезия вблизи температур плавления проанализированы изменения плотности и отдельных вкладов в давление. Показано, что уравнение состояния описывает плотность данных расплавов с хорошей точностью при использовании табулированных значений ионных радиусов Фуми–Тоси и поляризуемостей Полинга.

DOI: 10.31857/S0040364422050027

ВВЕДЕНИЕ

Солевые расплавы и, в частности, галогениды щелочных металлов (ГЩМ) широко используются в различных промышленных отраслях, связанных с разработкой высокотемпературных источников тока [1], функционированием жидкосолевых ядерных реакторов [2], переработкой отработанного ядерного топлива [3], развитием солнечной энергетики [4], электрохимическим получением металлов [5] и т.д. С точки зрения физики и химии жидкофазных систем плотность является базисным параметром при вычислении структурных факторов и широкого набора термодинамических величин (свободной энергии, энтальпии, энтропии, теплоемкости и др.) [6].

При теоретическом описании плотности ионных систем целесообразно следовать классической линии Кирквуда [7], выбирая в качестве базиса для вычисления плотности сингулярное или твердосферное отталкивание на малых расстояниях и кулоновское взаимодействие на больших, другими словами – взаимодействие заряженных твердых сфер. Однако, как показано в [8, 9], применение простой модели заряженных твердых сфер для расчета плотности щелочно-галлоидных расплавов приводит к ее систематическому занижению на 20–30%. Поэтому при построении уравнения состояния важно иметь в виду и дополнительные вклады в парное взаимодействие за счет эффектов второго порядка, обусловленных деформацией (поляризуемостью) электронных оболочек ионов [10]. В [11] предложен вариант термодинамической теории возмущений, позволяющий на базе системы заряженных твердых сфер в среднесферическом приближении учесть заряд-дипольную поправку в свободную энергию и энтальпию щелоч-

но-галлоидных расплавов. При вычислении были использованы экспериментальные значения плотностей.

Цель настоящего исследования – предложить количественное описание плотности галогенидов цезия посредством варианта уравнения состояния, в котором учитывается поляризуемость электронных оболочек ионов в жидкосолевом расплаве.

ТЕОРИЯ

Щелочно-галлоидный расплав рассматривается как ионная смесь, состоящая из равного числа ($N_1 = N_2 = 0.5N$) катионов и анионов с электровалентностями $Z_1 = +1$ и $Z_2 = -1$. Доля ионов i -го сорта в смеси определяется как $x_i = N_i/N = 0.5$, а диаметры катиона и аниона – как d_1 и d_2 соответственно.

Основной идеей данной работы является применение термодинамической теории возмущений для учета эффектов второго порядка во взаимодействии ионов [12]. Здесь имеется в виду разложение потенциальной энергии пары ионов по степеням обратного расстояния, где главным членом первого порядка по квантово-механической теории возмущений является кулоновский вклад, а слагаемые второго порядка связаны с деформируемостью электронных оболочек. Системой сравнения для построения термодинамической теории возмущений удобно выбрать многосортную смесь заряженных твердых сфер в рамках среднесферической модели (решение Блюма [13]). Тогда вычисление плотности расплава можно свести к решению системы уравнений, включающей в себя уравнение состояния, а также введенное Блюмом уравнение связи для вычисления параметра Γ , описывающего затухание осцилляций плотности

заряда вокруг центрального иона (аналог обратной длины в теории Дебая–Хюккеля [14]):

$$\begin{cases} \beta P_0 d^3 \equiv p_0 = p_{hs}(\rho) + p_q(\rho, \Gamma) + p_{pol}(\rho, \Gamma), \\ 4\Gamma^2 = \kappa_D^2 \sum_i x_i X_i^2(\rho, \Gamma). \end{cases}$$

Здесь $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $d = 0.5(d_1 + d_2)$ – сумма радиусов катиона и аниона, P_0 – внешнее давление, $p_0 = \beta P_0 d^3$ – его безразмерная величина, $p_{hs}(\rho)$ – вклад за счет твердосферного отталкивания ионов, $p_q(\rho, \Gamma)$ – кулоновский вклад, $p_{pol}(\rho, \Gamma)$ – заряд-дипольный вклад в давление, $\rho = Nd^3/V$ – безразмерная плотность, V – объем смеси, $\kappa_D = d^{-1} \sqrt{4\pi\rho/\Theta}$ – обратная дебаевская длина, $\Theta = \epsilon d/(\beta e^2)$ – приведенная к характерной кулоновской энергии безразмерная температура, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, e – элементарный заряд. Параметр $X_i(\rho, \Gamma)$, определенный в [13], является “эффективной электровалентностью” i -го иона, которая также довольно сложным образом зависит от ρ и Γ .

Вклад твердосферных взаимодействий в давление взят в рамках интерполяционной схемы Мансури–Карнагана–Старлинга–Леланда [15]. Такой выбор является достаточно стандартным для твердосферных смесей в широкой области давлений и температур из-за хорошей точности при сопоставлении с результатами молекулярно-динамического моделирования [15].

Для того чтобы вычислить два других вклада в давление, можно воспользоваться различными путями, общепринятыми в термодинамике. Например, продифференцировать выражение для свободной энергии по плотности или, наоборот, проинтегрировать уравнение для изотермической сжимаемости. Одним из наиболее простых и эффективных способов, использованных, в частности, в [16, 17], является теорема вириала, связывающая тот или иной вклад в давление и энергию системы простым соотношением $p/\rho = (1/3)\beta E/N$. Тогда кулоновский вклад в давление для много-сортной смеси заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей в рамках среднесферической модели может быть вычислен прямо из выражения для энергии, представленного в [13].

Среди эффектов второго порядка наиболее важными являются индукционные силы, вызванные деформациями электронной оболочки одного из ионов посредством поля, создаваемого точечным зарядом другого иона ($\sim R^{-4}$) [10]. Менее значимые эффекты, пропорциональные шестой степени обратного расстояния (лондоновские дисперсионные силы – антипараллельное предпочтение к развороту диполей, а также взаимодействия Маргенау – взаимодействия градиента электри-

ческого поля точечного заряда с квадрупольным моментом другого иона), в настоящей работе существенно опущены, так как оценки показывают их более высокий порядок малости. Используя известные формулы [10], стандартные поляризуемости Полинга [18], а также общепринятые при моделировании свойств расплавов ГЦМ значения ионных радиусов [19], полученные Фуми и Тоси на основе сопоставления экспериментальных и расчетных данных по сжимаемости кристаллов, легко убедиться, что дополнительный вклад в парный потенциал за счет индукционного взаимодействия в случае пары Cs–F на расстоянии $d = 2.99 \text{ \AA}$ равен -0.3144 эВ , в то время как вклад поляризационных эффектов, пропорциональных R^{-6} , для той же пары ионов составляет -0.0454 эВ ($C_{\pm} = 32.456 \text{ эВ \AA}^6$ согласно [20]). Воспользовавшись теоремой вириала и выражением для энергии заряд-дипольного (индукционного) взаимодействия [11], нетрудно получить искомый вклад в давление:

$$p_{pol} = \frac{\rho \beta E_{pol}}{3N} = \frac{\beta \pi}{3} \sum_{i,j} \left[\rho_{ij}^2 \frac{\tilde{E}_{ij}}{d_{ij}} + \frac{\rho_{ij}}{4\pi^3} \int_0^{\infty} \phi_{ij}^1(k) [S_{ij}^0(k) - \delta_{ij}] k^2 dk \right],$$

где E_{pol} – заряд-дипольный вклад в энергию системы; параметр $E_{ij} = \tilde{E}_{ij} d^3$, найденный в [10], описывает характерную величину энергии заряд-дипольного взаимодействия пары ионов; $\rho_{ij} = (\rho_i \rho_j)^{1/2}$, $\rho_i = x_i \rho$ – парциальная безразмерная плотность; $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ – сумма радиусов двух ионов; δ_{ij} – дельта-функция Кронекера; k – волновое число; $\phi_{ij}^1(k)$ – возмущающая добавка в парный потенциал за счет заряд-дипольных взаимодействий, полученная в [21, 22]. Парциальные структурные факторы системы сравнения заряженных твердых сфер $S_{ij}^0(k)$ определяются с помощью прямых корреляционных функций в фурье-пространстве по общему соотношению для много-сортной смеси [23] $\mathbf{S}(k) = [\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{c}}(k)]$. Здесь $\mathbf{1}$ – единичная матрица; $\mathbf{S}(k)$ – матрица, элементами которой являются парциальные структурные факторы $S_{ij}(k)$; $\tilde{\mathbf{c}}(k)$ – матрица с компонентами – фурье-образы прямых корреляционных функций $\rho_{ij} \tilde{c}_{ij}(k)$. Для случая бинарной ионной смеси выражения парциальных структурных факторов и фурье-образов прямых корреляционных функций в рамках среднесферической модели могут быть найдены, например, в работе [11], посвященной анализу энтропии и свободной энергии расплавов ГЦМ. Стоит отметить, однако, что в данной работе при расчетах термодинамических характеристик использовались экспериментальные значения плот-

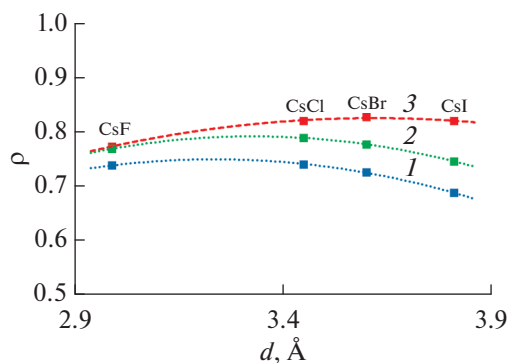


Рис. 1. Результаты расчетов безразмерной плотности жидких галогенидов цезия вблизи их температур плавления в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона: 1 – полученные в рамках модели заряженных твердых сфер, 2 – при дополнительном учете вклада заряд-дипольных взаимодействий, 3 – экспериментальные данные [18].

ностей и их температурных зависимостей. Чтобы избежать использования экспериментальных данных, важной задачей было также разработать уравнение состояния, позволяющее с хорошей точностью вычислять плотности расплавов напрямую в рамках предложенного варианта термодинамической теории возмущений.

Для примера рассматриваются результаты расчетов для жидких галогенидов цезия вблизи их температур плавления. В качестве ионных радиусов использованы общеизвестные значения радиусов Фуми–Тоси [19]. Диэлектрические постоянные рассчитаны с использованием формулы Клаузиуса–Моссотти по справочным данным об ионных поляризуемостях Полинга [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рассчитанные значения безразмерной плотности жидких галогенидов цезия при температурах плавления в зависимости от суммы ионных радиусов, полученные с помощью уравнения состояния для смеси заряженных твердых сфер, а также при учете дополнительного заряд-дипольного вклада во взаимодействие. Видно, что учет индукционного вклада в давление способствует повышению плотности расплавов по сравнению с простой моделью заряженных твердых сфер на величину до 10%, приводя к лучшему согласию с экспериментальными данными по плотности [18] (точки 3). Расхождение между результатами расчетов и экспериментальными данными при этом не превышает 10%, а величина заряд-дипольной добавки возрастает в системах, содержащих более крупные и поляризуемые анионы.

На рис. 2 показаны результаты расчетов отдельных вкладов в безразмерное давление расплавов CsX ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) в зависимости от

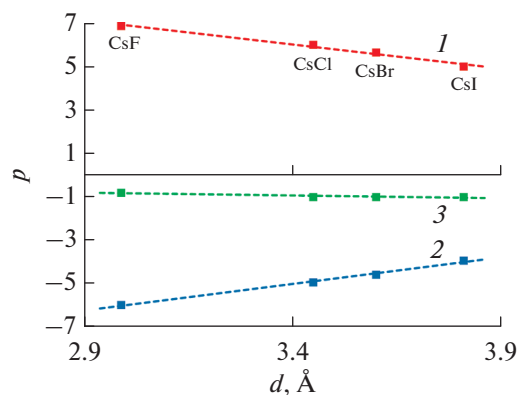


Рис. 2. Рассчитанные значения твердосферного (1), кулоновского (2) и заряд-дипольного (3) вкладов в безразмерное давление жидких галогенидов цезия вблизи их температур плавления в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона.

суммы радиусов катиона и аниона. При возрастании анионного радиуса или суммы ионных радиусов происходит закономерное уменьшение величины как твердосферного, так и кулоновского вкладов, при этом индукционный вклад при переходе от фторида к иодиду цезия по своему абсолютному значению, наоборот, увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен вариант уравнения состояния, позволяющего на базе модели заряженных твердых сфер учитывать заряд-дипольный вклад в межйонное взаимодействие жидкосолевых расплавов. На примере расплавленных галогенидов цезия показано, что полученное уравнение состояния описывает плотность щелочно-галогидных расплавов с хорошей точностью. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями плотности составляет не более 10% при использовании стандартных ионных радиусов Фуми–Тоси и поляризуемостей Полинга. Вклад заряд-дипольных взаимодействий в давление составляет 5–10% от величины кулоновского вклада, и его учет приводит к заметному улучшению согласия с экспериментом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lantelme F., Groult H.* Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier, 2013. 592 p.
2. *Uhliř J.* Chemistry and Technology of Molten Salt Reactors – History and Perspectives // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 360. P. 6.
3. *Gaune-Escard M.* Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science + Business Media, 2002. 404 p.
4. *Lovering D.G.* Molten Salt Technology. Springer Science + Business Media, 1982. 533 p.

5. *Habashi F.* Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley—VCH, 1997. 2435 p.
6. *Анфельбаум Е.М., Воробьев В.С.* Универсальное уравнение состояния для критической и сверхкритических областей // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 852.
7. *Kirkwood J.G.* Statistical Mechanics of Liquid Solutions // Chem. Rev. 1936. V. 19. P. 275.
8. *Tkachev N.K.* Estimation of Thermodynamic Mixing Functions for Binary Alkali Halide Melts According to Blum's Theory of Asymmetric Electrolytes // High Temp. Mater. Sci. 1996. V. 35. P. 247.
9. *Ткачев Н.К.* К уравнению состояния расплавленных галогенидов щелочных металлов // ТВТ. 1998. Т. 36. № 4. С. 583.
10. *Stillinger F.H.* Equilibrium Theory of Pure Fused Salts. In book: Molten Salt Chemistry. N.Y.: Intersci. Publ., 1964. P. 3.
11. *Davydov A.G., Tkachev N.K.* Estimation of Ion-Induced Dipole Interactions to the Thermodynamics of Alkali Halide Melts // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. 114045.
12. *Solana J.R.* Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. Taylor & Francis Group, 2013. 406 p.
13. *Blum L.* Primitive Electrolytes in the Mean Spherical Approximation // Theor. Chem.: Adv. Perspect. 1980. V. 5. P. 1.
14. *Fisher M.E., Levin Y.* Criticality in Ionic Fluids: Debye-Hückel Theory, Bjerrum and Beyond // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 3826.
15. *Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W.* Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1523.
16. *Waisman E., Lebowitz J.L.* Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres I. Method of Solution // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3086.
17. *Waisman E., Lebowitz J.L.* Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres. II. Results // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3093.
18. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Taylor & Francis Group, 2017. 2670 p.
19. *Tosi M.P., Fumi F.G.* Ionic Sizes and Born Repulsive Parameters in the NaCl-type Alkali Halides. II // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 45.
20. *Dixon M., Sangster M.J.L.* Computer Simulation Study of the Structural Properties of Molten Caesium Halides // J. Phys. C: Solid State Phys. 1977. V. 10. P. 3015.
21. *Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.* Расчет линий ликвидус в солевых смесях LiF—NaF, LiF—KF, NaF—KF, NaF—CsF и KF—CsF эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений // Расплавы. 2021. № 3. С. 233.
22. *Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.* Расчет поверхности ликвидус в бинарных солевых смесях NaF—NaCl, CsF—CsCl, NaF—CsF и NaCl—CsCl эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений // Расплавы. 2020. № 5. С. 508.
23. *Ashcroft N.W., Langreth D.C.* Structure of Binary Liquid Mixtures. II. Resistivity of Alloys and the Ion—Ion Interaction // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 500.