

УДК 544.3.01

**РАСЧЕТ ЛИНИЙ ЛИКВИДУС В СОЛЕВЫХ СМЕСЯХ LiF–NaF, LiF–KF,
NaF–KF, NaF–CsF И KF–CsF ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА
НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ**

© 2021 г. А. Г. Давыдов^а, *, Н. К. Ткачев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: A.Davydov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 25.08.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принята к публикации 04.01.2021 г.

Представленная модель термодинамической теории возмущений для учета дополнительного заряд-дипольного вклада в свободную энергию расплавленных щелочно-галогенидных систем применена при описании равновесий между расплавом и кристаллом в бинарных солевых смесях с общими анионами. Проведены расчеты линий ликвидус на диаграммах состояния бинарных систем LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF эвтектического типа. Погрешность в описании линий ликвидус на фазовых диаграммах рассмотренных фторидных смесей при использовании табличных значений ионных радиусов и поляризуемостей составила не более 15% относительно имеющих в литературе данных FactSage. Расхождения между расчетными и литературными данными становятся более заметными при переходе к системам, содержащим более крупные и поляризуемые катионы. Также наблюдается смещение положения точки эвтектического равновесия в сторону менее тугоплавкого компонента на величину до 5–10% и небольшое завышение температуры эвтектической точки по сравнению с экспериментом и данными FactSage.

Ключевые слова: заряд-дипольное взаимодействие, заряженные твердые сферы, термодинамическая теория возмущений, среднесферическое приближение, фторид щелочных металлов, температура плавления, линия ликвидус, фазовая диаграмма, эвтектическое равновесие

DOI: 10.31857/S0235010621030038

ВВЕДЕНИЕ

Практический интерес к расплавленным галогенидам щелочных металлов (ГЩМ) обусловлен их широким применением в различных областях технологии получения легких металлов, электрорафинирования, переработки и т.д. [1–4]. Все большее внимание сосредоточено на использовании фторидных расплавов для проектирования жидкосолевых ядерных реакторов [3–5]. Активно разрабатываются и новые схемы переработки отработавшего ядерного топлива с помощью галогенидных расплавов [4, 6]. В последние десятилетия также достигнуты определенные успехи в развитии технологий солнечной энергетики [3, 4]. Вследствие значительной востребованности расплавов ГЩМ наблюдается закономерное развитие теоретических подходов к моделированию фазовых диаграмм многокомпонентных солевых смесей [4, 7].

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 свойствам и фазовым равновесиям простых систем для расче-

та фазовых равновесий в многокомпонентных смесях [8, 9]. Наиболее уязвимым местом данного метода является возрастание числа подгоночных параметров с увеличением сложности системы, в результате чего достоверность оценки фазовых равновесий снижается при описании более сложных систем.

Вследствие бурного роста вычислительных ресурсов стало возможным численное описание фазовых равновесий в солевых системах, основанное на определенном сочетании методов *ab initio* и молекулярной динамики [10, 11]. Была разработана модель поляризуемых ионов (PIM), в рамках которой распределение электронной плотности и поляризуемости ионов в расплаве вычисляются в зависимости от их окружения [11, 12].

В рамках статистической теории задачу описания фазовых равновесий в смесях ГЩМ при учете дополнительных межйонных эффектов можно переадресовать термодинамической теории возмущений [13], которая позволяет учесть заряд-дипольную поправку второго порядка во взаимодействие ионов по квантово-механической теории как возмущение к парному потенциалу системы заряженных твердых сфер, определяющему структуру расплавов. Сложность рассмотрения заряд-дипольных взаимодействий в достаточно плотных ионных жидкостях связана с их многочастичным характером [14]. Однако данная проблема может быть сведена к рассмотрению парных взаимодействий путем введения кооперативного параметра – диэлектрической проницаемости [15]. Целями настоящей работы было: 1) применить модель термодинамической теории возмущений, предложенную в [16], для учета заряд-дипольной добавки в свободную энергию бинарных щелочно-галогидных расплавов с общими анионами; 2) провести сопоставление результатов расчетов с экспериментальными и FactSage данными при описании ликвидуса в системах LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF.

Отметим, что в рамках данной работы рассматривается только наиболее существенный для галогенидов щелочных металлов тип эффектов второго порядка, связанный с взаимодействиями между зарядом первого иона и дипольным моментом второго. При этом пренебрегается еще более слабыми диполь-дипольными и заряд-квадрольными межйонными взаимодействиями, которые интересны для рассмотрения, например, в галогенидных расплавах *d*- и *f*-металлов.

ТЕОРИЯ

Рассмотрим систему из $N = N_1 + N_2 + N_3$ свободных частиц, которая содержит N_1 катионов M_1^+ и N_2 катионов M_2^+ с электровалентностью $z_1 = z_2 = +1$, а также N_3 анионов X^- с $z_3 = -1$ (где $M^+ = Li^+, Na^+, K^+$ или Cs^+ , а $X^- = F^-$). Долю ионов того или иного сорта в такой смеси определим как $x_i = N_i/N$, а диаметры как d_i , соответственно. Поскольку структура солевых расплавов практически полностью определяется кулоновским взаимодействием [14], основной вклад в свободную энергию рассматриваемой системы описывается в рамках модели многосортной смеси заряженных твердых сфер (CHS). Тогда полную свободную энергию солевого расплава можно записать в виде:

$$F_{liq} = F_{id} + F_{hs} + F_c + F_{pol}. \quad (1)$$

Вклад смеси идеальных газов в свободную энергию имеет стандартную форму [17]:

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

где m_i – атомная масса *i*-го иона, $\rho = N/V$ – численная плотность, V – объем системы, T – температура, h – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана.

Вклад твердосферных взаимодействий в свободную энергию учитывается в работе на основе интерполяционной схемы Мансури–Карнагана–Старлинга–Леланда (MCSL) для многосортной смеси твердых сфер [18]:

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

Здесь $\Delta = 1 - \eta$, η – коэффициент упаковки, y_i – вспомогательные величины в теории MCSL.

Кулоновский вклад в свободную энергию найден в работе Блюма и Розенфельда в рамках среднесферического приближения (MSA) для смеси заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей [19]:

$$F_c = -\frac{Ne^2}{\epsilon} \cdot \left(\sum_i \frac{x_i z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma d_i} + \frac{\pi P_n^2}{2\Delta} \cdot \frac{\Omega}{\rho} \right) + \frac{Nk_B T \Gamma^3}{3\pi\rho}, \quad (4)$$

где e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая постоянная среды. Выражения для Γ – аналога обратной длины экранирования, а также вспомогательных функций Ω и P_n , введенных Блюмом и Розенфельдом для точного решения MSA, могут быть найдены, например, в [16].

Удобно теперь рассмотреть заряд-дипольный вклад в свободную энергию расплавленных солей с помощью термодинамической теории возмущений (ТРТ) [13], учитывая более слабые, но сложные взаимодействия на основе среднесферической модели, которая может быть решена аналитически в общем виде [20]. Отметим, что 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 в [21] могут быть выражены только в виде Лаплас-образов, тогда как для прямых корреляционных функций Орнштейна–Цернике получаются значительно более простые выражения [22]. Поэтому дополнительный вклад заряд-дипольных взаимодействий в свободную энергию можно представить как:

$$F_{pol} = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^\infty \phi_{ij}^{pol}(k) \cdot (S_{ij}^{chs}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk + \frac{\rho}{2} \cdot \sum_{i,j} x_i x_j \phi_{ij}^{pol}(0), \quad (5)$$

где $S_{ij}^{chs}(k)$ – парциальные структурные факторы системы сравнения CHS [23], $\phi_{ij}^{pol}(k)$ – возмущающая добавка в парный потенциал за счет заряд-дипольных взаимодействий в Фурье-пространстве.

Выражение интересующей нас добавки в парный потенциал взаимодействия в прямом пространстве $\phi_{ij}^{pol}(R) = \frac{E_{ij}}{2R^4}$ [14] путем Фурье-преобразования можно привести к следующему виду:

$$\phi_{ij}^{pol}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left(\frac{\sin kd_{ij}}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos kd_{ij}}{kd_{ij}} - \text{Si}(kd_{ij}) \right), \quad (6)$$

где $\text{Si}(kd_{ij}) = \int_0^{d_{ij}} \frac{\sin kR}{R} dR$ – интегральный синус, $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$, а параметр E_{ij} описывает интенсивность заряд-дипольного взаимодействия и определяется выражением [14]:

$$E_{ij} = \frac{(\epsilon - 1)b_i^3 - (\epsilon + 2)\alpha_i}{(2\epsilon + 1)b_i^3 - 2(\epsilon - 1)\alpha_i} \cdot \frac{(z_i e)^2 b_i^3}{\epsilon} + \frac{(\epsilon - 1)b_j^3 - (\epsilon + 2)\alpha_j}{(2\epsilon + 1)b_j^3 - 2(\epsilon - 1)\alpha_j} \cdot \frac{(z_j e)^2 b_j^3}{\epsilon}, \quad (7)$$

Здесь α_i – поляризуемость иона i -го сорта, b_i – радиус Борновской полости, который естественно приравнять ионному радиусу ($r_i = d_i/2$).

Свободная энергия ионных кристаллов вычислялась в работе в соответствие с уравнением Борна–Майера [24] при учете колебательного вклада по модели Дебая:

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

Здесь A – постоянная Маделунга, ρ_e – параметр отталкивания Борна, R_0 – равновесное межионное расстояние в кристалле, θ_d – характеристическая температура Дебая,

$D\left(\frac{\theta_d}{T}\right)$ – функция Дебая. Отметим, что характеристические температуры Дебая хорошо известны для кристаллов галогенидов щелочных металлов [24], и вблизи температуры плавления это пропорциональное температуре слагаемое мало по сравнению с энергией Маделунга.

Вычисление равновесий “расплав–кристалл” осуществлялось стандартно посредством приравнивания химических потенциалов компонентов в обеих фазах при заданном составе и давлении [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модель учета заряд-дипольных взаимодействий в бинарных жидкосолевых смесях с общими анионами применена к расчетам линий ликвидус на диаграммах плавокости эвтектических систем LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF. В данном разделе приводятся результаты расчетов кривых ликвидус в указанных системах при сопоставлении с зависимостями, представленными в базе данных FactSage [26], а также имеющимися в литературе экспериментальными данными о положениях точек эвтектического равновесия [27, 28]. При вычислениях свободной энергии расплавленных фторидов щелочных металлов использованы экспериментальные значения плотностей [29]. В качестве ионных радиусов для описания системы сравнения заряженных твердых сфер были выбраны общеизвестные радиусы Фуми–Тоси [30]. Значения диэлектрических постоянных были рассчитаны с помощью формулы Клаузиуса–Моссотти из справочных данных по ионным поляризуемостям Полинга [30]. Свободные энергии кристаллов вычислялись с использованием характеристических температур Дебая и параметров отталкивания Борна, взятых из [24]. Представленные на рисунках результаты расчетов кривых ликвидус обозначены сплошными линиями, пунктирными линиями изображены данные FactSage. Кроме того, на диаграммах нанесены расчетные значения температур плавления чистых солей, а также температура плавления и состав в эвтектической точке. В обсуждениях к рисункам проведено общее сопоставление положения точек эвтектического равновесия и с экспериментальными значениями различных авторов, и с данными FactSage Database.

На рис. 1 представлены данные по кривым ликвидус на фазовой диаграмме бинарной системы LiF–NaF простого эвтектического типа. По данным различных авторов [27] положение эвтектической точки для смеси LiF–NaF находится в диапазоне температур 898–932 К и 39–40 мол. % NaF. Рассчитанное в нашей работе значение составляет 997.6 К и 33.7% 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 на 65–100 К.

На рис. 2 изображены расчетные линии ликвидус для смеси LiF–KF от состава в сопоставлении с данными FactSage. Положение точки эвтектического равновесия в системе LiF–KF по литературным данным [27] соответствует области температур 749–

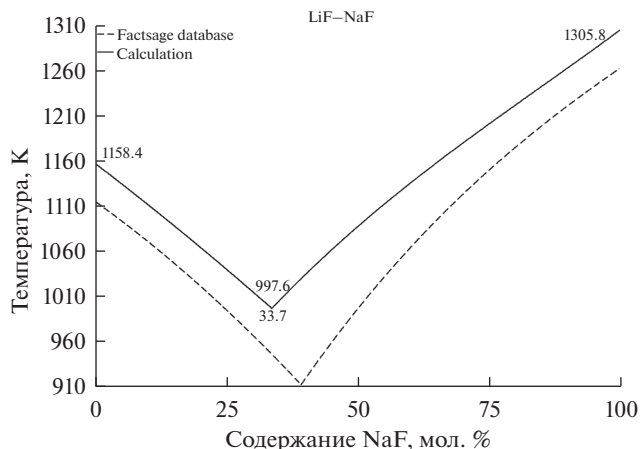


Рис. 1. Линии ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси LiF–NaF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

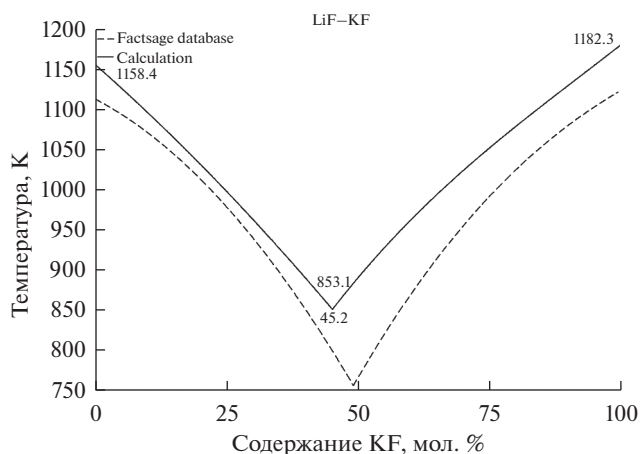


Рис. 2. Линии ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси LiF–KF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

766 К и 49.5–53 мол. % содержания KF. Вычисленное нами положение эвтектического равновесия достигается в точке, соответствующей 853.1 К и 45.2% KF. Заметно слабое смещение эвтектической точки в сторону более легкоплавкого компонента примерно на 5 мол. %, а температура плавления смеси завышена не более чем на 100 К.

Рисунок 3 иллюстрирует кривые ликвидус на фазовой диаграмме смеси NaF–KF. Результаты различных авторов для системы NaF–KF [27] свидетельствуют о положении точки эвтектического равновесия в диапазоне температур 983–994 К при содержании NaF 40 мол. %. Полученное в данной работе положение эвтектического равновесия соответствует 1080.9 К и 34.5% содержания NaF. Рассчитанное значение состава в эвтектической точке также сдвинуто в сторону менее тугоплавкого компонента на 5.5% с аналогичным смещением вверх по температуре.

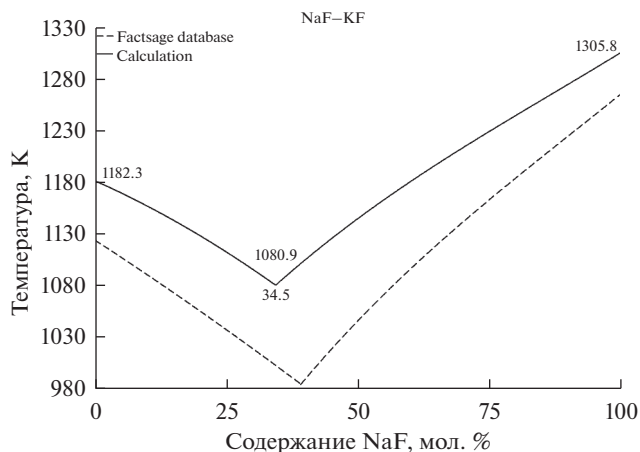


Рис. 3. Линии ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaF–KF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

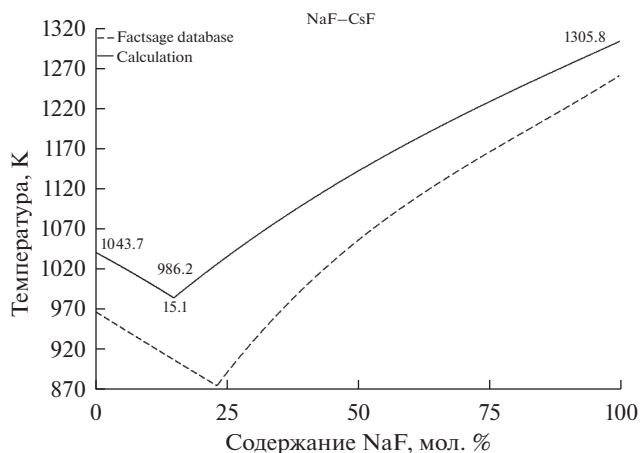


Рис. 4. Линии ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaF–CsF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

На рис. 4 показаны результаты расчетов линий ликвидус в системе NaF–CsF. В соответствие литературным данным для смеси NaF–CsF [28] положение точки эвтектического равновесия находится в диапазоне температур 883–888 К при содержании NaF 20–24 мол. %. Рассчитанное по модели положение эвтектического равновесия соответствует 986.2 К и 15.1% содержания NaF. Аналогично, рассчитанное значение состава в эвтектической точке смещено в сторону менее тугоплавкого компонента менее чем на 10%, а температура плавления смеси завышена примерно на 100 К.

Наконец, на рис. 5 представлены рассчитанные кривые ликвидус для бинарной эвтектической смеси KF–CsF в зависимости от содержания KF. По данным авторов из [28] смесь KF–CsF в точке эвтектического состава 43 мол. % имеет температуру плавления 898–900 К. Вычисленные нами положение эвтектической точки составляет

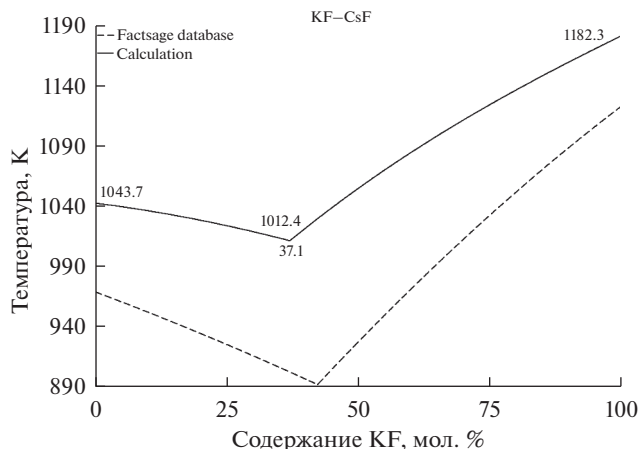


Рис. 5. Линии ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси KF–CsF (сплошные линии — рассчитанные данные, пунктирные линии — данные FactSage database).

37.1% при температуре 1012.4 К. Закономерно рассчитанное положение эвтектической точки смещение в сторону легкоплавкого компонента на 6% по оси состава и вверх по температуре на величину до 120 К.

Сопоставление результатов расчетов кривых ликвидус с данными различных авторов [26–28] показывает разумное согласие для всех рассмотренных бинарных фторидных смесей даже при использовании табличных значений ионных радиусов и поляризуемостей. Погрешности в описании ликвидуса на фазовых диаграммах указанных фторидных систем не превышают 15%. Во всех рассмотренных случаях наблюдается некоторое завышение расчетных температур плавления вследствие недооцененной свободной энергии жидкосолевой 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. В целом же рассчитанные кривые ликвидус по своему характеру точно повторяют зависимости, представленные в FactSage Database.

Завышение температуры плавления проявляется более заметно с увеличением ионного радиуса катионов, 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. Отметим, что в отсутствие вклада заряд-дипольных взаимодействий свободные энергии расплавов недооценены еще более существенно, что приводит и к более резкому завышению температур плавления [16].

Дальнейшее развитие предлагаемого подхода мы видим в направлении уточнения локальных диэлектрических свойств ионных расплавов. В частности, предполагается использовать вариационный принцип для нахождения диэлектрической постоянной посредством минимизации свободной энергии. Кроме того, планируется провести расчеты поверхности ликвидус на фазовых диаграммах тройных систем Li, Na, K || F и Na, K, Cs || F.

ВЫВОДЫ

1. Предложенная ранее модель термодинамической теории возмущений, учитывающая дополнительный заряд-дипольный вклад в свободную энергию расплавленных солей на базе системы сравнения заряженных твердых сфер, обобщена на случай бинарных жидкосолевых расплавов типа M_1X-M_2X с общими анионами.

2. На этой основе проведены расчеты линий ликвидус на бинарных пограничных диаграммах плавкости, входящих в тройные системы Li, Na, K || F и Na, K, Cs || F.

3. Учет заряд-дипольных взаимодействий приводит к понижению свободной энергии жидкосолевой фазы и, как следствие, температур плавления фторидных солей щелочных металлов. Погрешности при расчетах линий равновесия “расплав–кристалл” в указанных бинарных системах не превышают 15%.

4. При описании ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных солевых смесей LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF наблюдается смещение положения точки эвтектического равновесия в сторону менее тугоплавкого компонента на величину порядка 5–10% по оси состава и вверх по температуре на величину до 120 К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-33-90180 и № 18-03-00606.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Janz G.J. Molten Salts Handbook. Academic Press Inc., 1967.
3. Gaune-Escard M., Haarberg G.M. Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons, 2014.
4. Lantelme F., Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier Inc., 2013.
5. Блинкин В., Новиков В. Жидкосолевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978.
6. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science & Business Media, 2002.
7. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. Advances in Molten Salt Chemistry: Volume 3. Plenum Press, 1975.
8. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. // Progress in Materials Science. 2004. **49**. P. 313–345.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2)
9. Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I. // J. Alloys and Compounds. 2008. **451**. P. 679–681.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.085>
10. Song J., Shi S., Li X., Yan L. // J. Molecular Liquids. 2017. **234**. P. 279–286.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.099>
11. Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // J. Chem. Phys. 2009. **130**. P. 134716.
<https://doi.org/10.1063/1.3097550>
12. Salanne M., Madden P.A. // Molecular Physics. 2011. **109**. P. 2299–2315.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523>
13. Solana J.R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013.
14. Stillinger F.H. Equilibrium Theory of Pure Fused Salts // Molten Salt Chemistry, 1964.
15. Kirkwood J.G. // Chemical Review. 1936. **19**. P. 275–307.
<https://doi.org/10.1021/cr60064a007>
16. Давыдов А.Г., Смолячук Е.В., Ткачев Н.К. // Расплавы. 2019. № 6. С. 513–530.
<https://doi.org/10.1134/S0235010619060021>
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
18. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // J. Chemical Physics, 1971. **54**. P. 1523–1525.
<https://doi.org/10.1063/1.1675048>
19. Blum L., Rosenfeld Y. // J. Statistical Physics. 1991. **63**. P. 1177–1190.
<https://doi.org/10.1007/BF01030005>
20. Hiroike K. // Molecular Physics. 1977. **33**. P. 1195–1198.
<https://doi.org/10.1080/002689777001010136>

21. Blum L. // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. 1980. 5. P. 1–66.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-681905-2.50007-4>
22. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980.
23. Давыдов А.Г., Ткачев Н.К. // Расплавы. 2020. № 5. С. 508–520.
<https://doi.org/10.31857/S0235010620050035>
24. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
25. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green and Co, 1954.
26. FTSalt – FACT Salt Phase Diagrams. Available at: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTSalt/FTSalt_Figs.htm
27. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Часть 2. Двойные системы с общим анионом. М.: Metallurgy, 1977.
28. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Часть 1. Двойные системы с общим анионом. М.: Metallurgy, 1977.
29. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
30. Batsanov S.S., Batsanov A.S. Introduction to Structural Chemistry. Springer Science + Business Media, Dordrecht, 2012.

**CALCULATION OF LIQUIDUS IN THE MIXTURES OF LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF AND KF–CsF SALTS OF THE EUTECTIC TYPE
BASED ON THE THERMODYNAMIC PERTURBATION THEORY**

A. G. Davydov¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry of the UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

The developed model of thermodynamic perturbation theory to take into account the extra charge-induced dipole contribution to the free energy of molten alkali-halide systems was applied to describe equilibria between a liquid and solid in binary mixtures of salts that have the same anions. Calculations of the liquidus in the binary phase diagrams of the LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF and KF–CsF eutectic systems have been carried out. The errors in determining the liquidus positions of the considered fluoride mixtures did not exceed 15% in relation to the available FactSage data when using tabular ionic radii and polarizabilities. The deviations between calculated and literature data become more noticeable when considering systems that contain larger and more polarizable cations. Moreover, a shift in the position of eutectic equilibria towards less infusible components by up to 5–10% and a slight overestimation in the eutectic temperatures as compared to the experiment and FactSage data are observed.

Keywords: charge-dipole interaction, charged hard spheres, thermodynamic perturbation theory, mean spherical approximation, alkali fluoride, melting point, liquidus, phase diagram, eutectic equilibrium

REFERENCES

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Janz G.J. Molten Salts Handbook. Academic Press Inc., 1967.
3. Gaune-Escard M., Haarberg G.M. Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons, 2014.
4. Lantelme F., Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier Inc., 2013.
5. Blinkin V., Novikov V. Zhidkosolevyie yadernyye reaktory. [Molten Salt Nuclear Reactors]. М.: Atomizdat, 1978. [In Russian].
6. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science & Business Media, 2002.
7. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. Advances in Molten Salt Chemistry: Volume 3. Plenum Press, 1975.

8. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. // *Progress in Materials Science*. 2004. **49**. P. 313–345.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2)
9. Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I. // *J. Alloys and Compounds*. 2008. **451**. P. 679–681.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.085>
10. Song J., Shi S., Li X., Yan L. // *J. Molecular Liquids*. 2017. **234**. P. 279–286.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.099>
11. Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // *J. Chem. Phys.* 2009. **130**. P. 134716.
<https://doi.org/10.1063/1.3097550>
12. Salanne M., Madden P.A. // *Molecular Physics*. 2011. **109**. P. 2299–2315.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523>
13. Solana J.R. *Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids*. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013.
14. Stillinger F.H. *Equilibrium Theory of Pure Fused Salts* // *Molten Salt Chemistry*, 1964.
15. Kirkwood J.G. // *Chemical Review*. 1936. **19**. P. 275–307.
<https://doi.org/10.1021/cr60064a007>
16. Davydov A.G., Smolyarchuk E.V., Tkachev N.K. // *Rasplavy*. 2019. № 6. P. 513–530. [In Russian].
<https://doi.org/10.1134/S0235010619060021>
17. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Teoreticheskaya fizika. Statisticheskaya fizika. Chast' 1*. [Theoretical physics. Statistical physics. Part 1]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
18. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // *J. Chemical Physics*, 1971. **54**. P. 1523–1525.
<https://doi.org/10.1063/1.1675048>
19. Blum L., Rosenfeld Y. // *J. Statistical Physics*. 1991. **63**. P. 1177–1190.
<https://doi.org/10.1007/BF01030005>
20. Hiroike K. // *Molecular Physics*. 1977. **33**. P. 1195–1198.
<https://doi.org/10.1080/0026897770010101136>
21. Blum L. // *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*. 1980. **5**. P. 1–66.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-681905-2.50007-4>
22. Iukhnovskii I.R., Golovko M.F. *Statisticheskaya teoriya klassicheskikh ravnovesnykh sistem*. [Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems]. Kiev: Naukova Dumka, 1980. [In Russian].
23. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *Rasplavy*. 2020. № 5. P. 508–520. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S0235010620050035>
24. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. *Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
25. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. Longmans Green and Co, 1954.
26. FTSalt – FACT Salt Phase Diagrams. Available at: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTSalt/FTSalt_Figs.htm.
27. Posypayko V.I. et al. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Chast' 2*. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom. [Fusibility Diagrams of salt systems. Part 2. Binary systems with a common anion]. M.: Metallurgy, 1977. [In Russian].
28. Posypayko V.I. et al. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Chast' 1*. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom. [Fusibility Diagrams of salt systems. Part 1. Binary systems with a common anion]. M.: Metallurgy, 1977. [In Russian].
29. Haynes W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition*. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
30. Batsanov S.S., Batsanov A.S. *Introduction to Structural Chemistry*. Springer Science + Business Media, Dordrecht, 2012.