

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. А. Г. Давыдов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: A.Davydov@ihte.ru

Поступила в редакцию 01.12.2023 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 19.02.2024 г.

Предложена интерпретация зависимости температур плавления всего подкласса галогенидов щелочных металлов от химического состава, построенная на анализе изменения различных вкладов во внутреннюю энергию солей в расплавленной и кристаллической фазах с изменением суммы радиусов их катионов и анионов. Выражение для вычисления энергии жидкосолевых расплавов включает в себя вклад заряд-дипольных взаимодействий между ионами, который учитывается в работе на основе термодинамической теории возмущений с базисом в виде модели заряженных твердых сфер. Для энергии кристаллической фазы использованы формула Борна–Майера для электростатической части и формула Дебая для учета вклада колебаний. В рамках предложенного подхода дано объяснение причин более низких значений приведенных температур плавления галогенидов лития и натрия по сравнению с другими солями. Показано, что отклонения приведенных температур плавления галогенидов лития и натрия в зависимости от суммы ионных радиусов могут быть объяснены проявлением кулоновского и поступательного вкладов в энергию в расплавленном состоянии, а также вкладов Маделунга и Борна в кристаллической фазе.

Ключевые слова: галогениды щелочных металлов, температуры плавления, внутренняя энергия, термодинамическая теория возмущений, заряженные твердые сферы, поляризуемость

DOI: 10.31857/S0044453724110025, **EDN:** FAPBOO

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших с точки зрения практического применения задач для теории расплавленных солей является предсказание условий и границ стабильного существования фаз [1]. В связи с этим в последнее время все активнее развиваются теоретические подходы к описанию термодинамических характеристик и фазовых равновесий в солевых системах, основанные на методах полуэмпирического моделирования [2–7], а также на различных вариациях методов квантовой и молекулярной динамики [8–12].

Несмотря на успехи компьютерного моделирования, методы, основанные на современных представлениях статистической термодинамики, ранее не находили успешного применения к задачам описания термодинамических свойств и фазовых равновесий в солевых расплавах. При этом классический статистико-термодинамический подход способствовал бы не только более простой процедуре вычислений, но и пониманию закономерностей, например при анализе изменения температур

плавления и других свойств солей с вариациями состава, а также причин наблюдаемых трендов. Между тем, выявление подобных закономерностей является одним из важных направлений в области физической химии. Однако комплексный анализ зависимости температур плавления от различных вкладов в межйонное взаимодействие расплавов и кристаллов с изменением химического состава даже в случае наиболее простого подкласса галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) ранее проведен не был.

Поскольку основной вклад в межйонное взаимодействие галогенидов щелочных металлов вносит его кулоновская часть [13], величина которой определяется различиями в ионных радиусах между членами этого семейства, наиболее логично проводить анализ зависимости температур плавления от химического состава, оперируя простыми величинами суммы и разности радиусов катиона и аниона солей. В нашей недавней работе была предложена модель, позволяющая вычислить температуры плавления всего подкласса ГЩМ при

учете заряд-дипольных взаимодействий в расплавах с помощью термодинамической теории возмущений, построенной на основе системы сравнения заряженных твердых сфер [14]. Там же было показано, что температуры плавления галогенидов щелочных металлов имеют некоторые общие характерные зависимости от суммы и разности радиусов катионов и анионов солей. Однако из отмеченных в работе зависимостей существенно выделялся целый ряд солей.

Для более точного анализа зависимости температур плавления от катион-анионного состава целесообразно рассматривать не весь подкласс ГЩМ, а его отдельные подгруппы. При этом наиболее логично провести анализ таких зависимостей, в первую очередь, именно от суммы радиусов катионов и анионов. Поэтому в данной работе акцент будет сделан на анализе и объяснении трендов в изменении температур плавления отдельных подгрупп ГЩМ с общими катионами в зависимости от суммы ионных радиусов солей. Стоит, однако, отметить, что интересной для дальнейшего рассмотрения задачей, выходящей за рамки этой работы, являлся бы анализ температур плавления данного подкласса солей в зависимости, например, от разности или отношения радиусов ионов ГЩМ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Хорошо известно, что температуру плавления любой системы можно представить в виде отношения изменения энтальпии к изменению энтропии при фазовом переходе: $T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$ [15].

При давлениях порядка 1 атмосферы изменение энтальпии солей практически равно изменению их внутренней энергии:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \approx \frac{\Delta E_m}{\Delta S_m}.$$

В то же время, изменение энтропии при плавлении кристалла ГЩМ можно считать примерно постоянной величиной: $\Delta S_m \approx 3Nk_B$ [16], где N — число частиц в смеси, k_B — постоянная Больцмана. Тогда температура плавления щелочно-галогидной соли должна определяться в основном разностью энергий расплава и кристалла: $T_m = \frac{\Delta E_m}{const} = \frac{E_{liq} - E_{sol}}{const}$.

Поэтому для целей теоретического анализа зависимости температур плавления от катион-анионного состава ГЩМ интересно рассмотреть их взаимосвязь с различными вкладами во внутреннюю энергию соответствующих расплавов и кристаллов.

Перейдем теперь к описанию модели для вычисления различных вкладов во внутреннюю энергию

расплавов и кристаллов ГЩМ. Рассмотрим щелочно-галогидный расплав как ионную смесь, состоящую из равного количества ($N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$) катионов Me^+ с зарядом $+1e$ и анионов X^- с зарядом $-1e$ (где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Определим долю ионов i -го сорта в такой смеси как $x_i = N_i/N = \frac{1}{2}$, диаметры катиона и аниона как d_1 и d_2 , соответственно, а сумму их радиусов как $d = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$.

Внутреннюю энергию жидкого расплава можно представить в виде суммы:

$$E_{liq} = E_{tr} + E_q + E_{pol}, \quad (1)$$

где $E_{tr} = (3/2) Nk_B T$ — вклад поступательных степеней свободы в энергию [17], E_q — кулоновский вклад, E_{pol} — заряд-дипольная поправка в энергию системы сравнения.

Кулоновский вклад во внутреннюю энергию найден в работе Блюма в рамках среднесферического приближения для многосортной смеси заряженных твердых сфер [18]. Выражение для энергии в этом случае имеет вид:

$$E_q = -\frac{Ne^2}{\epsilon} \cdot \left[\sum_i \frac{x_i \cdot Z_i^2 \cdot \Gamma}{1 + \Gamma \cdot d_i} + \frac{\pi \cdot P_n^2}{2 \cdot \Delta} \cdot \frac{\Omega}{\rho} \right]. \quad (2)$$

Здесь e — элементарный заряд, ϵ — диэлектрическая проницаемость, Z_i — формальный заряд i -го иона, $\Delta = 1 - \eta$, где $\eta = \pi \cdot \rho_i \cdot d_i^3 / 6$ — коэффициент упаковки, $\rho_i = x_i \cdot \rho$ — парциальная численная плотность i -го иона, $\rho = N/V$ — численная плотность, V — объем смеси. Входящий в выражение (2) параметр Γ описывает декремент затухания осцилляций плотности заряда вокруг центрального иона:

$$\Gamma^2 = \frac{\pi \cdot e^2}{\epsilon \cdot k_B T} \sum_i \rho_i \cdot X_i^2, \text{ где } X_i = \frac{Z_i - \frac{\pi \cdot d_i^2}{2 \cdot \Delta} \cdot P_n}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (3)$$

Соотношения для вспомогательных величин, введенных для решения среднесферической модели, имеют следующий вид [19]:

$$P_n = \frac{\rho}{\Omega} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot Z_i \cdot d_i}{1 + \Gamma \cdot d_i}; \quad \Omega = 1 + \frac{\pi \cdot \rho}{2 \cdot \Delta} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot d_i^3}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (4)$$

Выражения (1)–(4) определяют энергию системы сравнения заряженных твердых сфер при заданных плотности и температуре. Задачу учета дополнительных эффектов в энергию разумно переадресовать термодинамической теории возмущений [20], которая позволяет учесть заряд-дипольную поправку второго порядка во взаимодействие ионов по квантово-механической теории как небольшое по величине возмущение в потенциальную энергию системы сравнения заряженных твердых

сфер, используя в качестве базиса ее структурные факторы:

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

где δ_{ij} — дельта Кронекера, k — волновое число, $\Phi_{ij}^{pol}(k)$ — фурье-образ возмущения, $S_{ij}^{chs}(k)$ — парциальные структурные факторы для случая двух-сортной смеси:

$$S_{ii}(k) = \frac{1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)}{(1 - \rho_i \cdot \tilde{c}_{ii}(k)) \cdot (1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)) - (\rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k))^2}; \\ S_{ij}(k) = \frac{\rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k)}{(1 - \rho_i \cdot \tilde{c}_{ii}(k)) \cdot (1 - \rho_j \cdot \tilde{c}_{jj}(k)) - (\rho_{ij} \cdot \tilde{c}_{ij}(k))^2}. \quad (6)$$

Здесь $\rho_{ij} = \sqrt{\rho_i \cdot \rho_j}$, $\tilde{c}_{ij}(k)$ — прямые корреляционные функции в рамках среднесферической модели в фурье-пространстве [14].

Фурье-образ возмущающей заряд-дипольной части парного потенциала можно привести к следующему виду:

$$\Phi_{ij}^{pol}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left[\frac{\sin(kd_{ij})}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos(kd_{ij})}{kd_{ij}} + \text{Si}(kd_{ij}) - \frac{\pi}{2} \right], \quad (7)$$

где $\text{Si}(kd_{ij})$ является интегральным синусом, а E_{ij} описывает характерную величину заряд-дипольного взаимодействия пары ионов и определяется выражением [13]:

$$E_{ij} = \frac{Z_i^2 e^2 b_j^3}{\epsilon} \cdot \frac{(\epsilon - 1) \cdot b_j^3 - (\epsilon + 2) \cdot \alpha_j}{(2\epsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2(\epsilon - 1) \cdot \alpha_j} + \\ + \frac{Z_j^2 e^2 b_i^3}{\epsilon} \cdot \frac{(\epsilon - 1) \cdot b_i^3 - (\epsilon + 2) \cdot \alpha_i}{(2\epsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2(\epsilon - 1) \cdot \alpha_i}. \quad (8)$$

Здесь α_i — поляризуемость i -го иона, b_i — радиус его борновской полости, который естественно приравнять ионному радиусу ($R_i = d_i/2$). Для расчетов диэлектрической постоянной в работе была использована стандартная формула Клаузиуса—Моссотти, которая демонстрирует хорошее согласие с данными, полученными из показателей

преломления, по крайней мере для расплавов галогенидов щелочных металлов [13]:

$$\epsilon = \frac{3}{1 - \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho}{3} \cdot \sum_i x_i \cdot \alpha_i} - 2. \quad (9)$$

Для вычисления энергий щелочно-галоидных кристаллов в работе использована формула Борна—Майера [21], которая включает энергию Маделунга вместе с поправкой Борна на отталкивание электронных оболочек, а дополнительный колебательный вклад в энергию учитывался по модели Дебая [22]:

$$E_{sol} = -\frac{A_M Ne^2}{2R_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho_B}{R_0} \right) + \\ + \frac{9}{8} Nk_B T \cdot \left(\frac{8}{\theta_D^3} \cdot \int_0^{\theta_D} \frac{\theta_D^3 d\theta_D}{\exp(\theta_D) - 1} + \theta_D \right). \quad (10)$$

Здесь A_M — постоянная Маделунга, ρ_B — параметр отталкивания Борна, R_0 — равновесное межионное расстояние в кристалле, $\theta_D = \Theta_D/T$ — приведенная температура Дебая, а Θ_D — характеристическая температура Дебая. При расчетах соответствующих вкладов в энергию кристалла были использованы литературные данные по характеристическим температурам Дебая [23], параметрам отталкивания Борна в кристаллах ГЩМ [24], ионным радиусам Фуми—Тоси [25] и постоянным Маделунга [26]. В качестве исходных параметров, описывающих парное взаимодействие ионов в расплаве, были взяты табличные значения радиусов Фуми—Тоси [25], а также справочные данные по поляризуемостям Полинга [27] для всех ионов, кроме фторид-аниона. Значение его поляризуемости ($1.56 \text{ \AA}^3$) уточнено в [28] и использовано в данной работе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим приведенную к характерной кулоновской энергии температуру плавления:

$$T_m^* = k_B \cdot T_m \cdot \epsilon_0 \cdot d/e^2,$$

где ϵ_0 является диэлектрической проницаемостью в вакууме. Эта величина является безразмерной, и обычно такой прием применяется в теоретических работах по фазовым переходам [29]. На рис. 1а представлены экспериментальные значения приведенных температур плавления для отдельных подгрупп ГЩМ с общими катионами, взятые из [30]. Видно, что их зависимости от суммы ионных радиусов являются практически линейными, однако имеют разный наклон при переходе от галогенидов

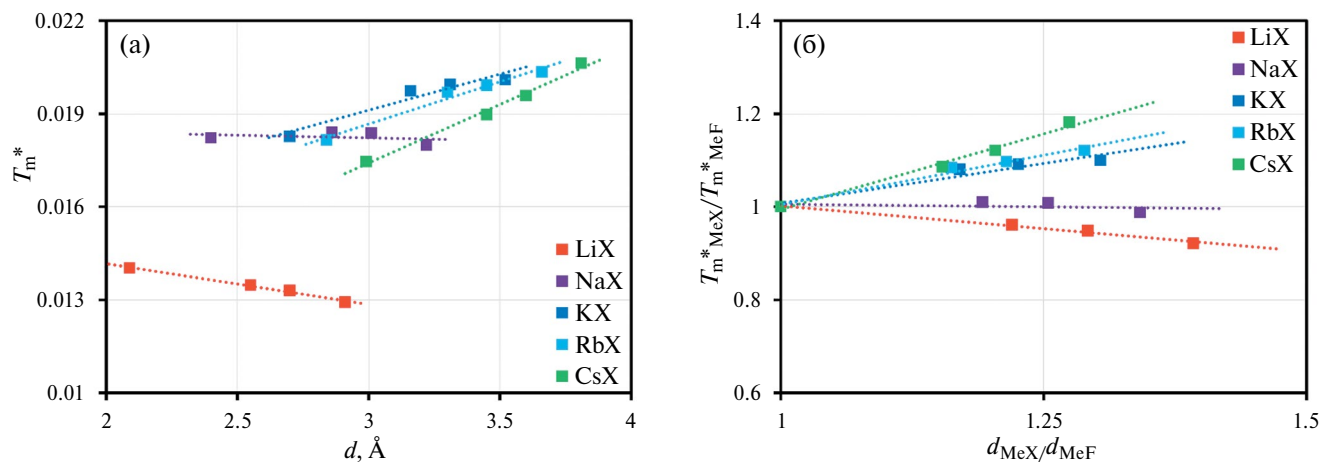


Рис. 1. Экспериментальные значения приведенных температур плавления галогенидов щелочных металлов $T_m^* = k_B T_m \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения приведенных температур плавления галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к температурам плавления соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

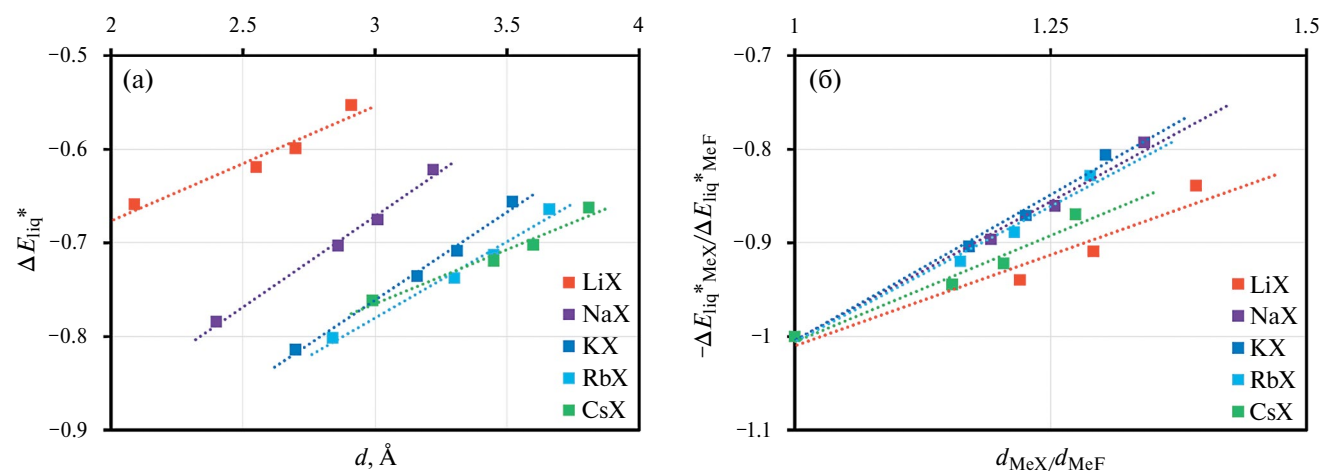


Рис. 2. Результаты расчетов приведенных внутренних энергий расплавленных галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{\text{liq}}^* = \Delta E_{\text{liq}} \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения приведенных внутренних энергий расплавленных галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к внутренним энергиям соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

лития к солям цезия. Данное обстоятельство и не позволяет описать температуры плавления всего подкласса ГЩМ с единых позиций. Более наглядно изменение угла наклона зависимостей можно представить, если привести их к единой шкале, отнеся суммы ионных радиусов (по оси абсцисс) и температуры плавления (по оси ординат) каждой подгруппы солей галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия к соответствующим величинам для фторидов щелочных металлов, взяв их в качестве точек отсчета. Такие зависимости представлены на рис. 1б. Видно, что тангенс угла наклона

зависимостей для галогенидов лития и натрия является отрицательным, однако становится все более положительным при переходе к галогенидам цезия. Чтобы понять причины такого поведения температур плавления ГЩМ, необходимо рассмотреть зависимости различных вкладов во внутреннюю энергию их расплавов и кристаллов. Поэтому ниже такие зависимости будут рассмотрены в аналогичном рис. 1 ключе.

На рис. 2а представлены рассчитанные в рамках предлагаемого подхода зависимости полной приведенной внутренней энергии расплавленных

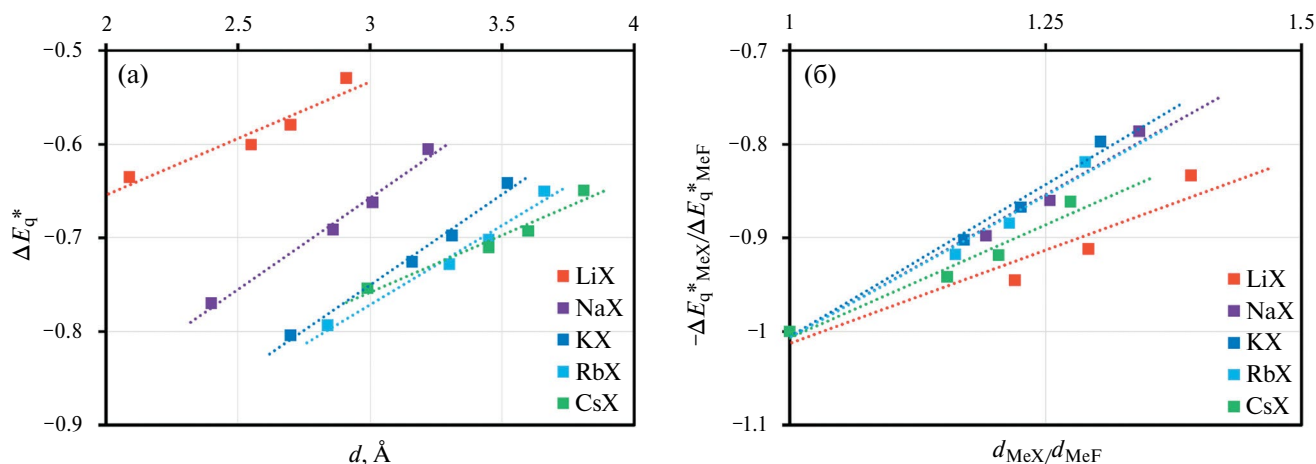


Рис. 3. Результаты расчетов кулоновского вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов $\Delta E_q^* = \Delta E_q \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к кулоновскому вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{\text{liq}}^* = \Delta E_{\text{liq}} \epsilon_0 d / e^2$ от суммы радиусов ионов. На рис. 2б, аналогично предыдущему случаю с температурами плавления солей, представлены уже приведенные к значениям, рассчитанным для фторидов щелочных металлов, относительные зависимости энергии от размеров.

Видно, что наклон данных зависимостей является довольно близким и не позволяет судить о причинах отмеченного поведения температур плавления ГЩМ. Поэтому далее необходимо рассмотреть аналогичные зависимости для отдельных вкладов во внутреннюю энергию всех расплавов, и, в первую очередь, необходимо начать с основного кулоновского вклада. Стоит, однако, отметить, что зависимости, полученные для галогенидов натрия, калия и рубидия, практически сливаются по своему наклону на рис. 2б, в то время как угол наклона зависимостей для галогенидов цезия является даже более близким к жидким галогенидам лития.

На рис. 3а представлены результаты расчетов кулоновского вклада в приведенную внутреннюю энергию отдельных подгрупп галогенидов щелочных металлов в зависимости от суммы радиусов ионов, а на рис. 3б их относительные по отношению к фторидным расплавам величины.

Видно, что именно кулоновский вклад задает главную тенденцию зависимости полной внутренней энергии расплавов от состава. Для большинства подгрупп угол наклона зависимостей является довольно близким, однако в случае галогенидов лития он является наименьшим, что в какой-то степени и способствует понижению температур

плавления при переходе от фторида лития к йодиду за счет более существенного понижения внутренней энергии расплавов с большим анионом.

Рассмотрим также поступательный вклад во внутреннюю энергию расплавов ГЩМ, результаты расчетов которого представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что зависимости вклада поступательных степеней свободы для галогенидов лития и натрия имеют меньший угол наклона по сравнению с другими солями. Более того, для галогенидов лития тангенс угла наклона является даже отрицательным. Таким образом, это приводит к дополнительному понижению внутренней энергии расплавов при переходе от фторидов к йодидам лития, что в свою очередь способствует и снижению их температур плавления. Однако вклад поступательных степеней свободы в энергии расплавов является существенно меньшим, чем кулоновское взаимодействие, и поэтому менее кардинально влияет на зависимости температур плавления ГЩМ.

Наконец, перейдем к рассмотрению заряд-дипольного вклада во внутреннюю энергию расплавов ГЩМ, зависимости которого представлены на рис. 5. Стоит отметить, что только заряд-дипольный вклад в энергию демонстрирует нелинейные зависимости при переходе от фторидов к йодидам щелочных металлов, а в случае солей лития энергия этого взаимодействия даже максимальна для его хлоридов и бромидов по сравнению с фторидом и йодидом лития.

В целом можно видеть, что рассчитанные значения заряд-дипольного вклада в приведенную

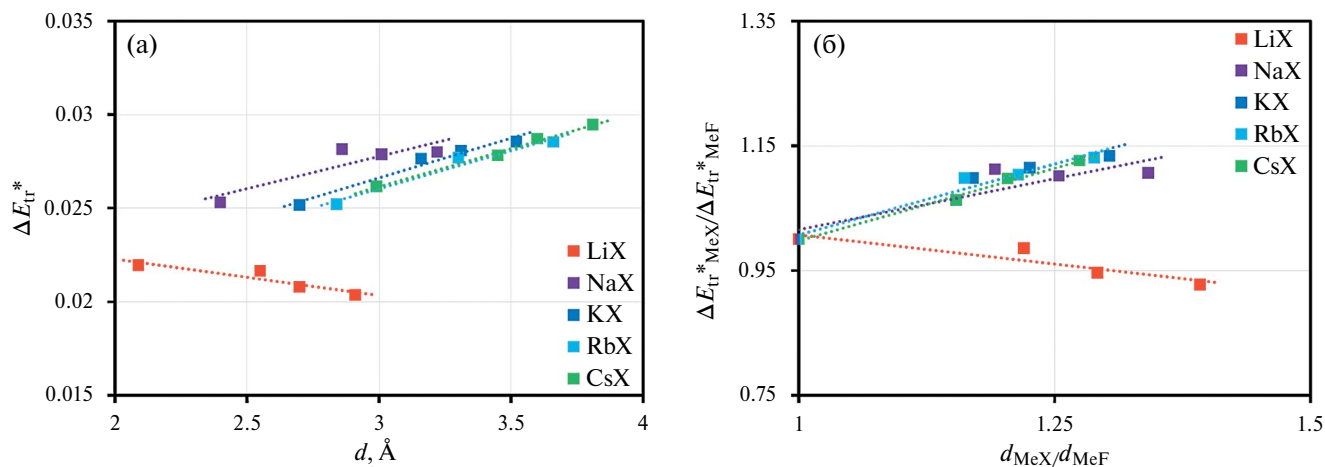


Рис. 4. Результаты расчетов поступательного вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{tr}^* = \Delta E_{tr} \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к поступательному вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

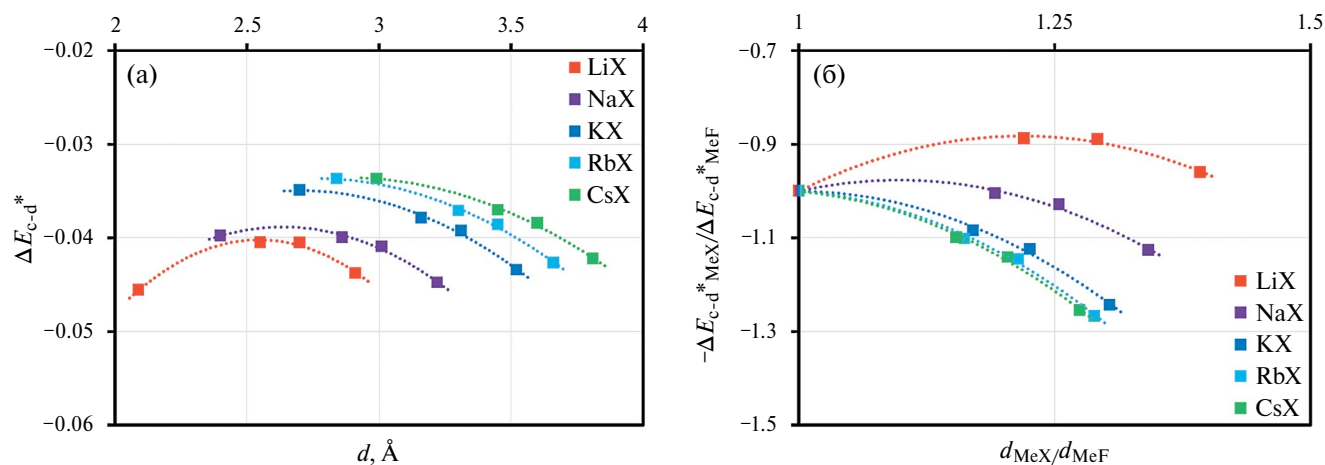


Рис. 5. Результаты расчетов заряд-дипольного вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{c-d}^* = \Delta E_{c-d} \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию расплавленных галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к заряд-дипольному вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

внутреннюю энергию для всех подгрупп ГЩМ с общими катионами довольно близки друг к другу и являются на порядок величины меньше, чем кулоновский вклад в энергию расплавов (рис. 5а). В то же время вклад заряд-дипольных взаимодействий в некоторой степени нарушает отмеченные для двух предыдущих вкладов закономерности, приводя к более существенному повышению внутренней энергии в расплавах, содержащих в своем составе более крупные галогенид-анионы, при

переходе от солей цезия к солям лития (рис. 5б). Это способствует небольшому повышению температур плавления хлоридов, бромидов и йодидов лития и натрия по сравнению с другими солями, или к частичной компенсации двух ранее рассмотренных вкладов в энергию расплавов.

Перейдем теперь к анализу результатов расчетов энергии кристаллов ГЩМ. На рис. 6 представлены аналогичные рис. 2 зависимости, но уже описывающие полную приведенную внутреннюю энергию

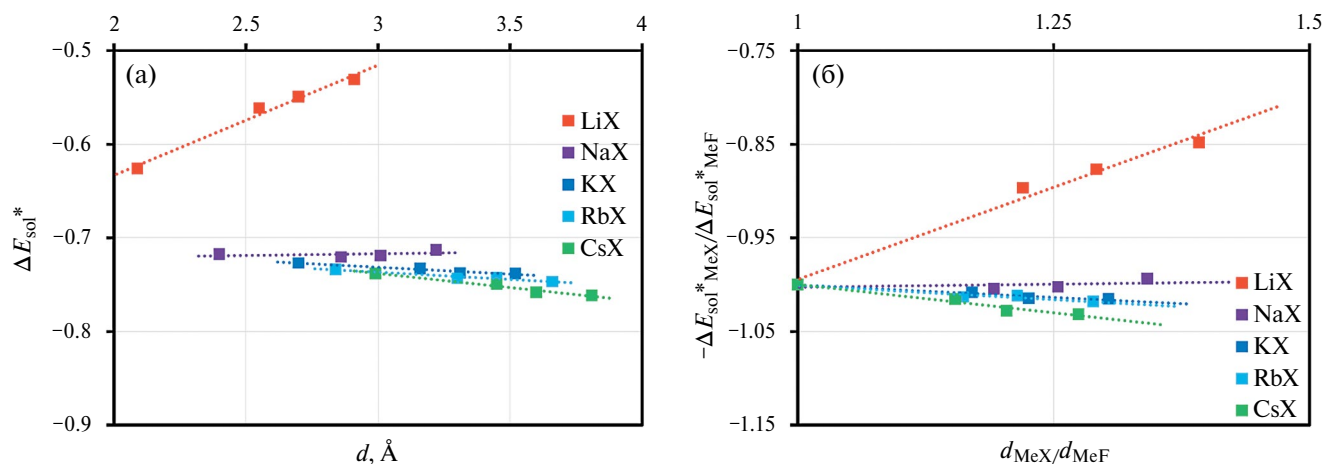


Рис. 6. Результаты расчетов приведенных внутренних энергий кристаллов галогенидов щелочных металлов $\Delta E_{sol}^* = \Delta E_{sol} \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения приведенных внутренних энергий кристаллов галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к внутренним энергиям соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

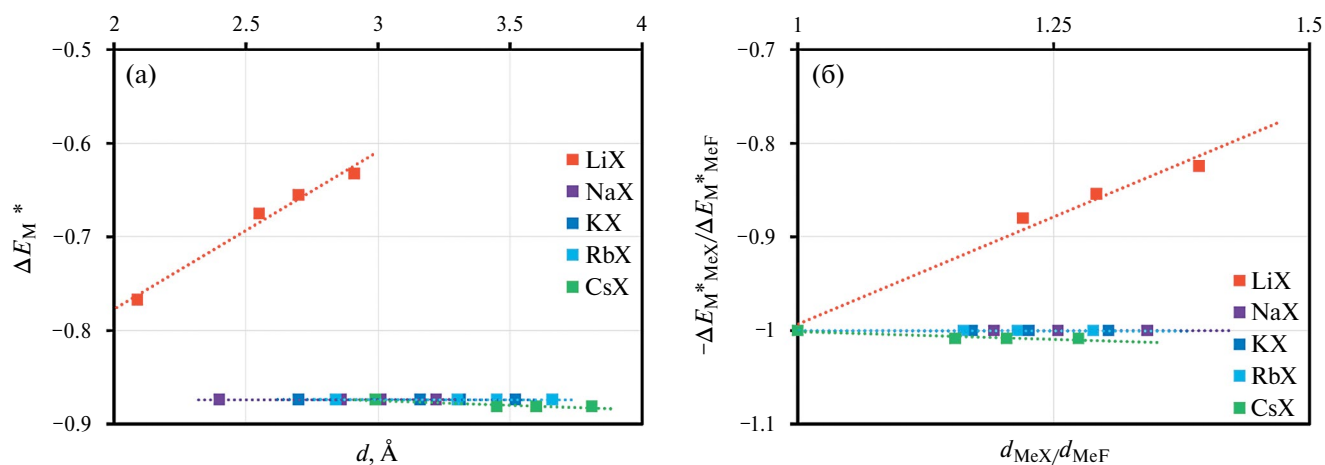


Рис. 7. Результаты расчетов кулоновского вклада (Маделунга) в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов щелочных металлов $\Delta E_M^* = \Delta E_M \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада к приведенному внутреннюю энергию кристаллов галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к кулоновскому вкладу во внутреннюю энергию кристаллов соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

отдельных подгрупп щелочно-галогенидных кристаллов с одинаковыми катионами.

Хорошо видно, что величина и наклон зависимостей для рассчитанных значений внутренней энергии кристаллических галогенидов лития существенно отличается от других кристаллов ГЩМ, являясь более положительной по своей величине и более резко возрастающей при переходе от фторидов к иодидам лития. Аналогичная, но менее ярко выраженная тенденция наблюдается и для галогенидов натрия по сравнению с остальными

рассматриваемыми кристаллами. Очевидно, что основная причина небольшого понижения приведенных температур плавления при переходе от фторидов к иодидам лития и натрия заключается именно в энергиях их кристаллических фаз, что и будет показано при рассмотрении отдельных вкладов.

На рис. 7а представлены результаты расчетов кулоновского вклада в приведенную внутреннюю энергию кристаллов ГЩМ в зависимости от суммы ионных радиусов, а на рис. 7б — их величины,

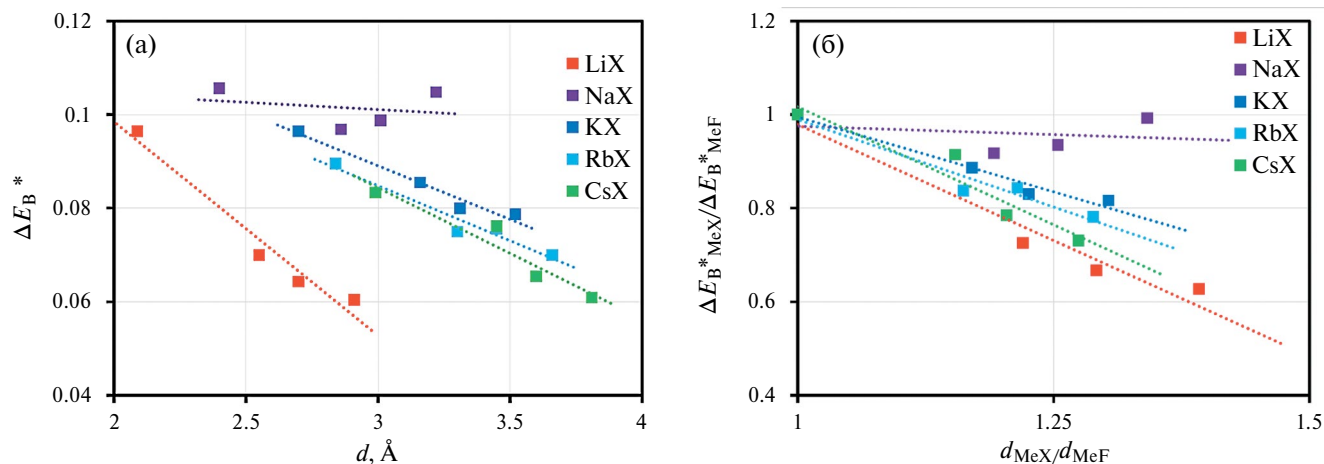


Рис. 8. Результаты расчетов отталкивательного вклада (Борна) в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов щелочных металлов $\Delta E_B^* = \Delta E_B \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к борновскому вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

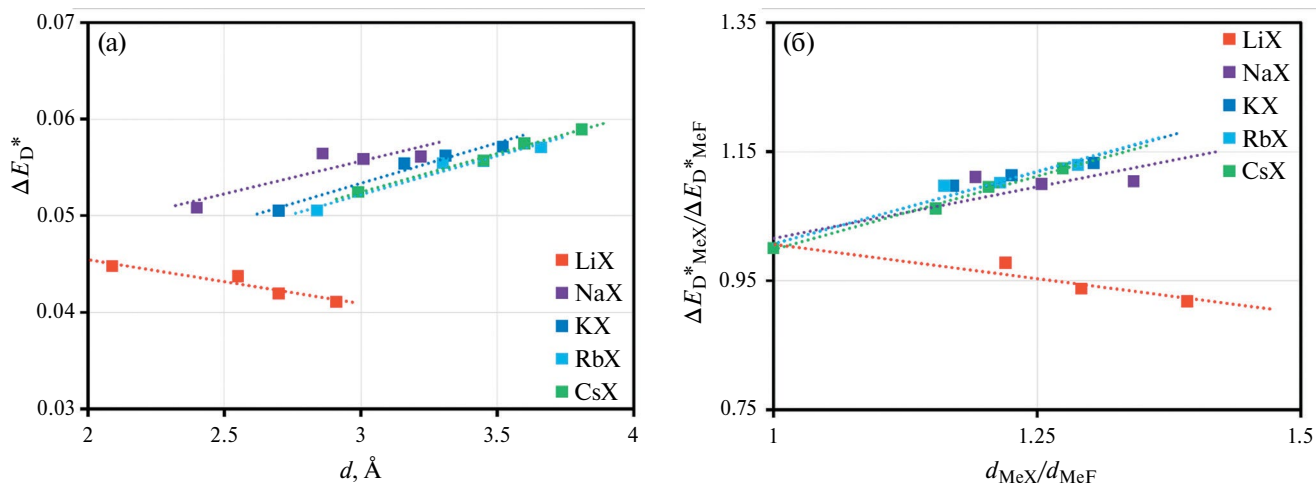


Рис. 9. Результаты расчетов колебательного вклада (Дебая) в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов щелочных металлов $\Delta E_D^* = \Delta E_D \epsilon_0 d / e^2$ в зависимости от суммы радиусов катионов и анионов индивидуальных солей d (а); а также значения этого вклада в приведенную внутреннюю энергию кристаллов галогенидов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, отнесенные к дебаевскому вкладу во внутреннюю энергию соответствующих фторидов щелочных металлов в зависимости от отношений суммы радиусов ионов каждой соли к сумме радиусов ионов аналогичных фторидных солей (б).

отнесенные к значениям, полученным для фторидов каждого щелочного металла.

Из рис. 7 видно, что зависимости приведенной энергии Маделунга для всех подгрупп кристаллов, кроме галогенидов лития, практически совпадают как по своей величине, так и по своему наклону. Из общей тенденции довольно сильно выпадают галогениды лития, которые имеют более положительные значения энергии, существенно

увеличивающиеся при переходе от фторидов к иодидам. Очевидно, именно этот факт в основном и приводит к более низким значениям температур плавления галогенидов лития и еще большему их понижению по мере увеличения размеров аниона в составе соли.

На рис. 8 представлены результаты расчетов борновского вклада отталкивания электронных оболочек в приведенную энергию кристаллов ГЩМ.

Можно видеть, что величины значений и наклон зависимостей на рис. 8 для галогенидов лития, калия, рубидия и цезия имеет практический идентичный характер, в то время как из общей тенденции выпадают галогениды натрия. Значения борновского вклада в энергию этих солей является более положительным и понижается менее существенно по сравнению с другими расплавами при переходе от фторидов к иодидам. По всей видимости это также является одним из ключевых факторов менее резкого роста приведенных температур плавления для солей натрия при рассмотрении систем с более крупными анионами.

Наконец перейдем к рассмотрению последнего вклада в энергию кристаллических галогенидов щелочных металлов. На рис. 9 представлены результаты расчетов колебательного вклада Дебая в приведенную внутреннюю энергию кристаллов ГЩМ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона (рис. 9а), а также относительные к значениям для фторидов щелочных металлов их величины (рис. 9б).

Можно видеть, что колебательный вклад стремится частично скомпенсировать кулоновское и борновское взаимодействие, более существенно понижая энергию колебаний при переходе от фторидов к иодидам для галогенидов лития и натрия по сравнению с другими кристаллами. Однако данный вклад является самым малым по величине и поэтому не способен существенно сказаться на зависимостях приведенных температур плавления этих солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно отметить, что сочетание различных по своей величине и знакам вкладов во внутреннюю энергию расплавов и кристаллов ГЩМ приводит к сложным, но поддающимся анализу результатам. Рассмотрение отдельных вкладов в энергию для индивидуальных подгрупп расплавов позволило выявить их взаимосвязь с изменением температур плавления галогенидов щелочных металлов.

Показано, что для галогенидов калия, рубидия и цезия зависимости как приведенных температур плавления, так и всех основных вкладов во внутреннюю энергию фаз довольно близки по своему тренду. В то же время, отклонения аналогичных зависимостей температур плавления для галогенидов лития и натрия нетрудно объяснить проявлением кулоновского и поступательного вкладов в энергию в расплавленном состоянии, а также вкладов Маделунга и Борна в фазе кристалла. Такая интерпретация в зависимости от иерархии этих вкладов во внутреннюю энергию приводит к вполне понятному и непротиворечивому объяснению изменения температур плавления галогенидов щелочных металлов.

Выражаю большую благодарность главному научному сотруднику лаборатории расплавленных солей им. М. В. Смирнова Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, доктору химических наук Ткачёву Николаю Константиновичу за вклад в построение концепции данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lantelme F., Groult H.* Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier, 2013. 592 p.
2. *Chang Y.A., Chen S., Zhang F., et al.* // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. P. 313. DOI: 10.1016/s0079-6425(03)00025-2
3. *Chartrand P., Pelton A.D.* // Metall. Mater. Trans. A. 2001. V. 32. P. 1397. DOI: 10.1007/s11661-001-0229-0
4. *Xing X., Zhu Z., Dai S., Tanaka T.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 372. P. 109. DOI: 10.1016/s0040-6031(01)00441-5
5. *Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 451. P. 679. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.085
6. *Gong W., Wu Y., Zhang R., Gaune-Escard M.* // Calphad. 2012. V. 36. P. 44. DOI: 10.1016/j.calphad.2011.11.001
7. *Kubíková B., Mlynáriková J., Beneš O., et al.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 268. P. 754. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.07.114
8. *Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. Article No. 134716. DOI: 10.1063/1.3097550
9. *Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. Article No. 104507. DOI: 10.1063/1.4745205
10. *Dewan L.C., Simon C., Madden P.A., et al.* // J. Nucl. Mater. 2013. V. 434. P. 322. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.12.006
11. *DeFever R.S., Wang H., Zhang Y., Maginn E.J.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. Article No. 011101. DOI: 10.1063/5.0012253
12. *Wang H., DeFever R.S., Zhang Y., et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. Article No. 214502. DOI: 10.1063/5.0023225
13. *Stillinger F.H.* Equilibrium Theory of Pure Fused Salts. John Wiley & Sons, 1964. 108 p.
14. *Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.* // Расплавы. 2023. № 2. С. 167. DOI: 10.31857/S0235010623020032
15. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 512 с.
16. *Укше Е.А.* Строение расплавленных солей. Москва: Мир, 1966. 431 с.

17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. Москва: Физматлит, 2013. 620 с.
18. Blum L. Primitive Electrolytes in the Mean Spherical Approximation. Academic Press, 1980. 66 p.
19. Hiroike K. // Mol. Phys. 1977. V. 33. P. 1195. DOI: 10.1080/00268977700101011
20. Solana J.R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013. 400 p.
21. Born M., Mayer J.E. // Z. Phys. 1932. V. 75. P. 1.
22. Mayer J.E., Mayer M.G. Statistical Mechanics. John Wiley & Sons, 1940. 495 p.
23. Магомедов М.Н. // ТБТ. 1992. Т. 30. С. 1110.
24. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties. Springer-Verlag, 2001. 299 p.
25. Tosi M.P., Fumi F.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 45. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90160-x.
26. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, 1976. 848 p.
27. Batsanov S.S., Batsanov A.S. Introduction to Structural Chemistry. Springer Science + Business Media, 2012. 542p.
28. Wilson J.N., Curtis R.M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 187. DOI: 10.1021/j100696a034
29. Fisher M.E. // J. Stat. Phys. 1994. V. 75. P. 1. DOI: 10.1007/BF02186278
30. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017. 2643 p.