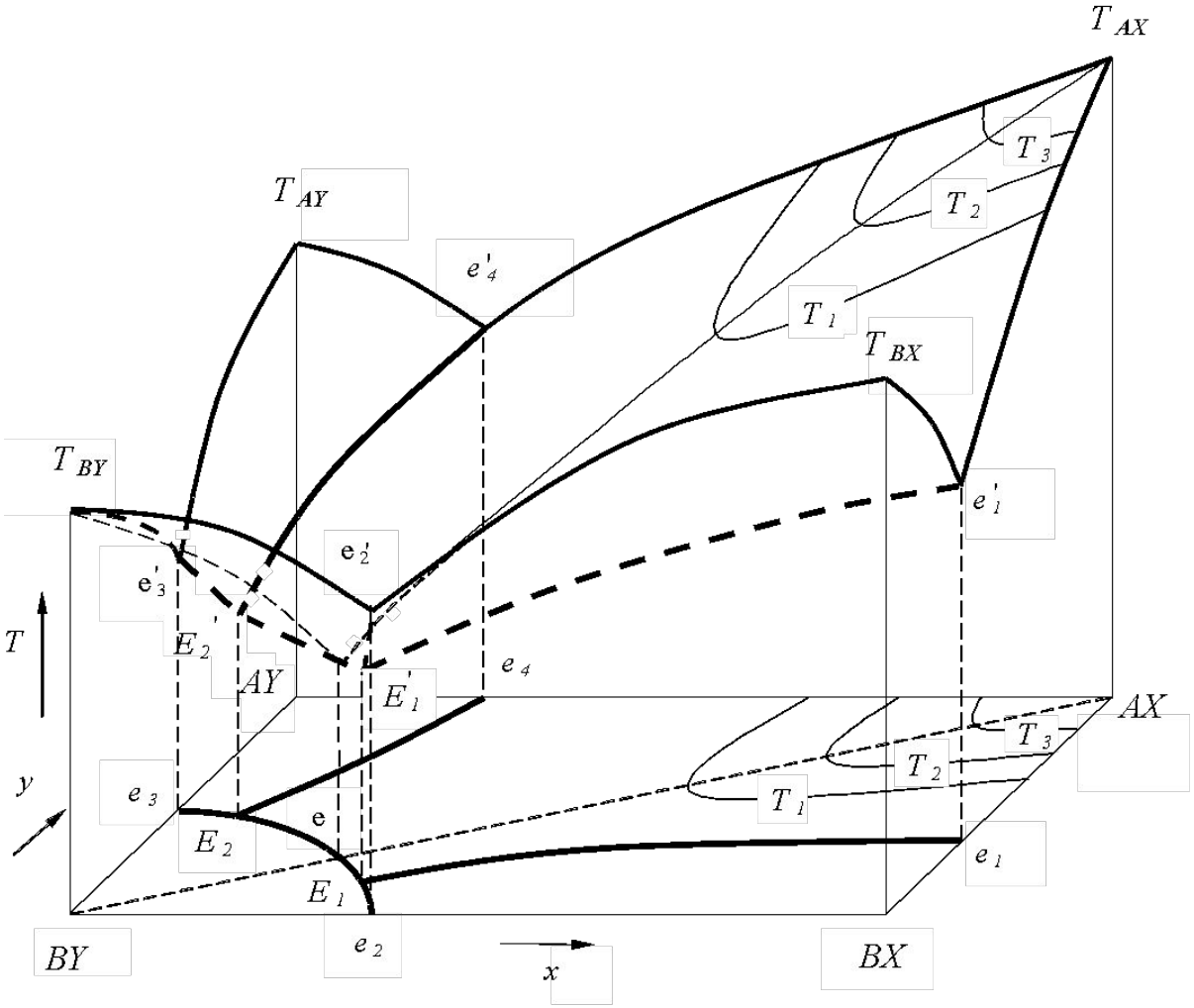
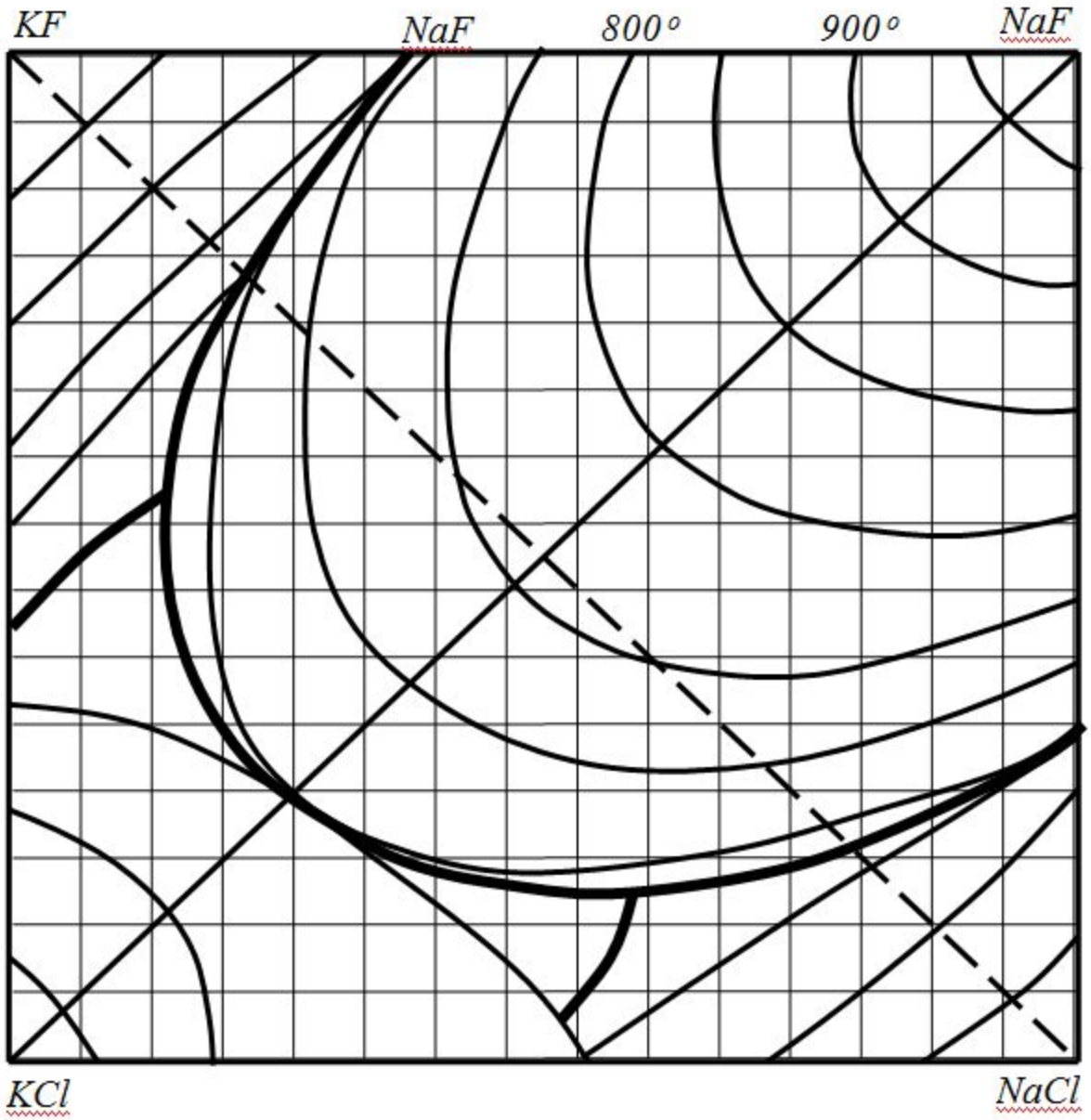
Моделирование фазовых систем

3. Тройные взаимные системы

AX + BY = AY + BX



Поверхность первичной кристаллизации системы: тройные точки, пограничные кривые, поля кристаллизации соответствующих солей


KF
NaF
800°
900°
NaF
KCl
NaCl

Математические модели фазовых равновесий тройных взаимных систем

- Отличие от двойных систем – наличие изотерм кристаллизации
- на квадрате составов легко ввести прямоугольную систему координат.
- присутствует химическая составляющая – реакция обменного взаимодействия с ее энергией Гиббса .

Вывод уравнения связи для ТВС

- Принимая за стандартное состояние чистую расплавленную соль при температуре равновесия, получили равенство относительных потенциалов, которое можно представить в виде

$$RT\ln\left(xy\cdot\gamma_{AX}\right)=\Delta Z_{AX}$$

где R – газовая постоянная,

T – абсолютная температура,

x, y – эквивалентные доли ионов соответственно A^{+} и X^{-}..

ΔZ_{AX} – разность энергии Гиббса, соли AX в твердом и расплавленном состоянии при температуре T (в дальнейшем для краткости : потенциал плавления)

γ_{AX} – коэффициент активности соли AX в расплаве ТВС.

Поверхность первичной кристаллизации соли AX

Подставляя в уравнение выражение для коэффициентов активности, и выполнив преобра

$$RT \ln xy + \varphi_1(x,y)\,xy + \varphi_2(x,y)\,x + \varphi_3(x,y)\,y + \varphi_4(x,y) = 0,$$

где

$$\varphi_1(x,y) = -\,\varphi_2(x,y) = RT \ln \frac{\gamma_{BX}^{(2)} \gamma_{AY}^{(4)}}{\gamma_{AX}^{(2)} \gamma_{BY}^{(4)}} + \Delta G,$$

$$\varphi_3(x,y) = RT \ln \frac{\gamma_{AX}^{(1)} \gamma_{BY}^{(4)} \gamma_{(AB)Y} \gamma_{(AB)X}^{0}}{\gamma_{AY}^{(1)} \gamma_{BX}^{(2)} \gamma_{(AB)Y}^{0} \gamma_{(AB)X}} - \Delta G,$$

$$\varphi_4(x,y) = RT \ln \frac{\gamma_{AX}^{(1)} \gamma_{BX}^{(2)} \gamma_{(AB)X} \gamma_{(AB)Y}^{0} \gamma_{A(XY)}}{\gamma_{BY}^{(4)} \gamma_{(AB)X}^{0} \gamma_{(AB)Y} \gamma_{A(XY)}^{0}} + \Delta G - \Delta Z_{AX},$$

ΔG и ΔZ_{AX} – изменение энергии Гиббса при температуре T, отвечающие соответственно реакции обмена $AX + BY \rightleftarrows AY + BX$ и переходу AX из твердого в расплавленное состояние,

изотермический подход позволил из самых общих предпосылок получить уравнение связи, не содержащее дифференциалов!

условие симметричности изотерм кристаллизации приводит к тому, что из общего уравнения «исчезли» все коэффициенты активности. Для соли уравнение симметричных изотерм имеет вид:

$$RT \ln xy + \Delta G\,(1-x)(1-y) - \Delta Z_{AX} = 0$$

$$\ln xy + \frac{\Delta G}{RT}(1-x)(1-y) - \frac{\Delta Z_{AX}}{RT} = 0$$

$$\ln(1-x)(1-y) + \frac{\Delta G}{RT}\, x\, y - \frac{\Delta Z_{BY}}{RT} = 0$$

$$\ln(1-x)\, y - \frac{\Delta G}{RT}\, x(1-y) - \frac{\Delta Z_{BX}}{RT} = 0$$

$$\ln x(1-y) - \frac{\Delta G}{RT}(1-x)\, y - \frac{\Delta Z_{AY}}{RT} = 0$$

Возможности полученных уравнений

- вывод и анализ аналитических и геометрических моделей фазовых равновесий и состояний ТВС и их применение для расчета диаграмм плавкости ТВС по термодинамическим данным;
- расчет термодинамических характеристик систем и их компонентов по экспериментальным данным о диаграммах плавкости ТВС;
- получение общей картины взаимосвязи термодинамических характеристик ТВС с параметрами их фазовых равновесий и состояний (параметрический дизайн фазовых состояний и равновесий ТВС).

Виды параметрического дизайна

- параметрических условий первичной кристаллизации одной твердой фазы и, следовательно, параметрических критериев существования на диаграмме ТВС полей кристаллизации соответствующей фазы;
- параметрических условий совместной кристаллизации двух твердых фаз (параметрических критериев существования в ТВС соответствующей пограничной кривой и, в частности, кривых совместной кристаллизации взаимных пар солей, а также параметрических условий стабильности и нестабильности диагональных сечений ТВС);
- параметрических условий совместной кристаллизации трех твердых фаз (параметрических критериев существования в ТВС соответствующих тройных точек);
- параметрических условий совместной кристаллизации в ТВС четырех твердых фаз (условия появления в ТВС точки конверсии)

Условия первичной кристаллизации соли AX из расплавов ТВС

- 1) Исходя из моделей соответствующих равновесий, следует, что необходимым и достаточным условиями равновесия с расплавом состава ТВС твердой фазы, например, соли при температуре и условием отсутствия подобных равновесий с этим расплавом других солей является выполнение системы из одного уравнения и трех неравенств:

$$\begin{cases} RT\ln xy + \Delta G\,(1-x)(1-y) = \Delta Z_{AX}\,, \\ RT\ln(1-x)(1-y) + \Delta G\,xy < \Delta Z_{BY}\,, \\ RT\ln x(1-y) - \Delta G\,(1-x)y < \Delta Z_{AY}\,, \\ RT\ln(1-x)\,y - \Delta G\,x(1-y) < \Delta Z_{BX}\,. \end{cases}$$

- Система может быть сведена к системе с меньшим числом неравенств.

1) при почленном сложении неравенств одного знака новое неравенство будет иметь тот же знак,
2) при почленном вычитании двух неравенств различного знака сохраняется знак того неравенства, из которого производится вычитание.
3) При других вариантах сложения или вычитания неравенств знак получаемых неравенств предсказать нельзя.

суммируя почленно три неравенства выражения получим более простое условие первичной кристаллизации из расплава ТВС соли в виде системы из одного уравнения и одного неравенства:

$$\begin{cases} RT\ln x_1 y_1 + \Delta G\,(1-x_1)(1-y_1) = \Delta Z_{AX}\,, \\ RT\ln(1-x_1 y_1) + \Delta G\,(3y_1 - x_1 - y_1) < \Delta Z_{BY} + \Delta Z_{AY} + \Delta Z_{BX}\,. \end{cases}$$

- Вычитая из равенства системы его неравенство, получим условие в виде одного неравенства

$$2\Delta G\, x_1 y_1 > \Delta Z_{AX} - (\Delta Z_{BY} + \Delta Z_{AY} + \Delta Z_{BX})$$

- Для точки на диагональном сечении AX-BY (x=y)

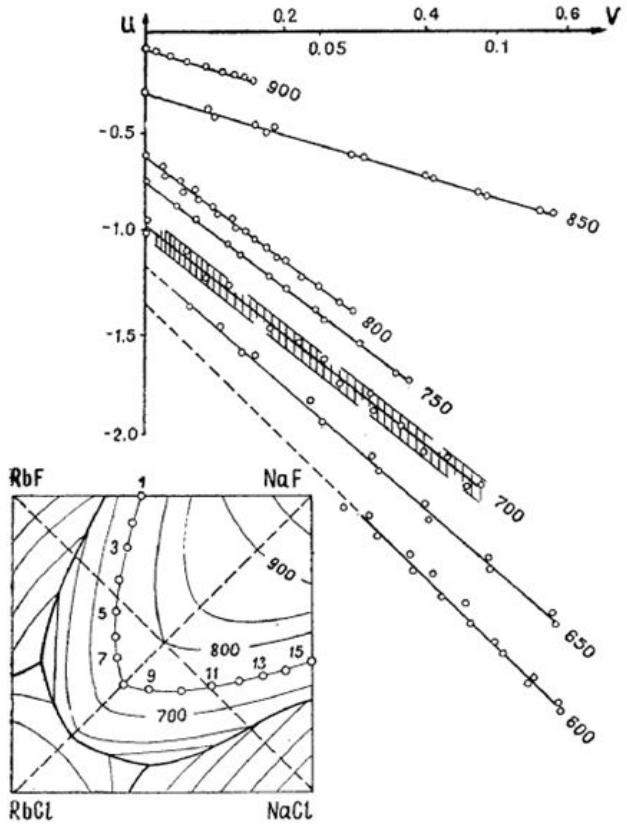
$$2\Delta G\, x_1^2 > \Delta Z_{AX} - (\Delta Z_{BY} + \Delta Z_{AY} + \Delta Z_{BX})$$

- Для x=y=0,5

$$0{,}5\,\Delta G > \Delta Z_{AX} - (\Delta Z_{BY} + \Delta Z_{AY} + \Delta Z_{BX})$$

ЛИНЕАРИЗАЦИЯ ИЗОТЕРМ И РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

$$\ln xy + \frac{\Delta G}{RT}(1-x)(1-y) - \frac{\Delta Z_{AX}}{RT} = 0$$



$$\begin{cases} u = \ln xy, \\ v = (1-x)(1-y) \end{cases}$$

$$u = -\frac{\Delta G}{RT} \cdot v + \frac{\Delta Z_{AX}}{RT}$$

Расчет термодинамических характеристик по изотермам кристаллизации солей тройных взаимных систем

Этап 1.

Координаты (x, y) ряда точек изотермы кристаллизации соли AX пересчитываются в координаты $u = \ln xy$ и $v = (1-x)(1-y)$ и точки с новыми координатами изображаются в пространстве (u, v). Чем больше таких точек берется на исходной изотерме кристаллизации, тем точнее последующий расчет термодинамических характеристик. Однако брать точки с координатами состава, отличающимися менее чем на 0,02 экв. долей, нет смысла, так как погрешность их экспериментального определения и построения, как правило, соизмерима с этой величиной. Точно также с учетом возможной погрешности экспериментального построения диаграммы

Этап 2

По точкам изотермы в координатах (u,v) строится по методу наименьших квадратов прямая (6.3):

$$u = -\frac{\Delta G}{RT}\cdot v + \frac{\Delta Z_{AX}}{RT},$$

с угловым коэффициентом $k = -\frac{\Delta G}{RT}$ и свободным членом $b = \frac{\Delta Z_{AX}}{RT}$ – ордината точки пересечения прямой с осью Ou.

Откуда получаем

$$\Delta G = -RT\cdot k, \qquad (6.4)$$

$$\Delta Z_{AX} = RT\cdot b. \qquad (6.5)$$

Расчет этих констант можно осуществить, исходя из прямой (6.3) пространства (u,v) и другим, упрощенным способом. Для этого на прямой (6.3) надо взять максимально удаленные точки (при этом вычислительная ошибка минимальна). Одна из этих точек отвечает вершине изотермы (обозначим ее координаты в рамках этой задачи $u_B = 2\ln x_B$ и $v_B = (1-x_B)^2$), а вторая – граничной точке изотермы (точка пересечения изотермы со стороной квадрата составов, ее координаты $u_Г = \ln x_Г$, $v_Г = 0$). Подставляя координаты этих точек в уравнение (6.3) и решая систему двух уравнений относительно термодинамических параметров, получим

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{u_Г - u_B}{v_B} = \frac{\ln x_Г - \ln x_B^2}{(1-x_B)^2}$$

$$\frac{\Delta Z_{AX}}{RT} = u_Г = \ln x_Г$$

Ниже приведена примерная схема расчета термодинамических характеристик системы $Na,K \| F,I$ [64] по изотермам кристаллизации соли NaF и оценки ошибок (таблица 6.2 и рисунок 6.4):

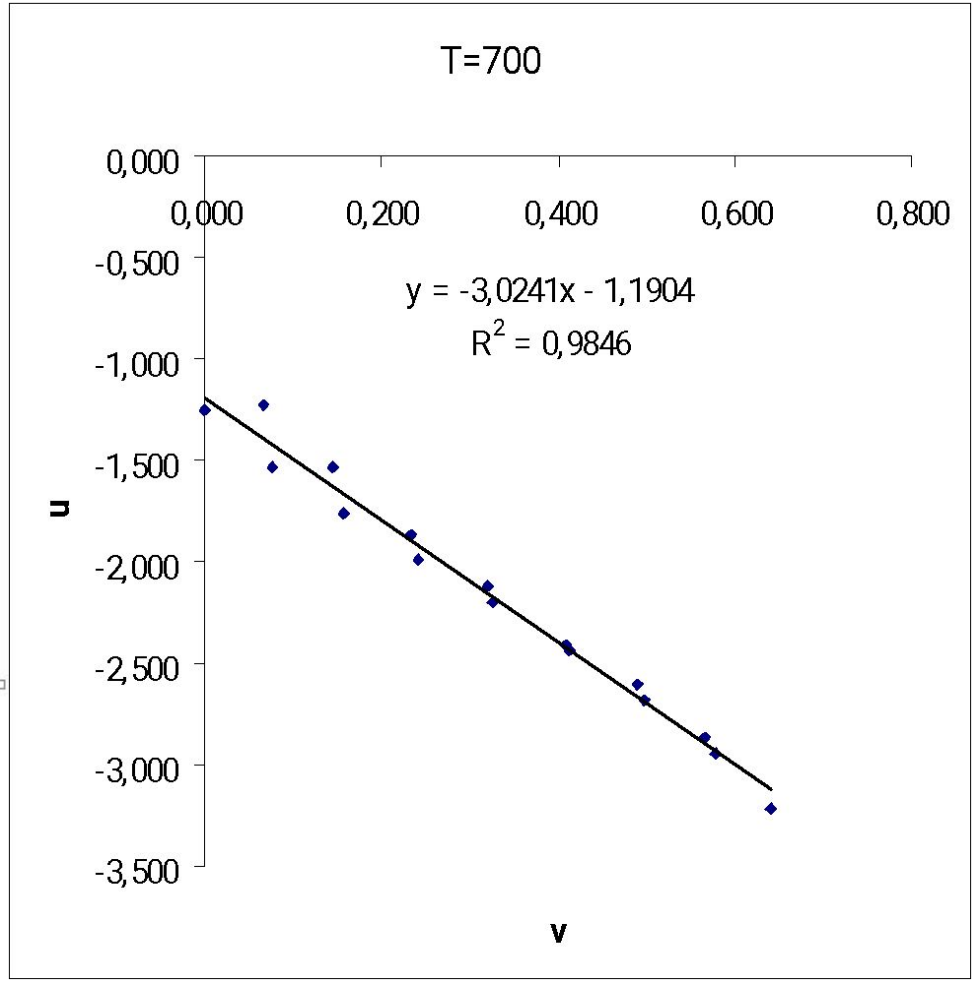
1) для расчета выбираем изотермы с температурами 700; 800; 850 и $900^{o}C$;

2) на каждой из изотерм выбираем по 10-15 точек, на примерно одинаковом расстоянии друг от друга. В число этих точек должны входить граничные точки и вершина изотермы;

3) по формулам (6.2) пересчитываем координаты точек изотерм в точки пространства (u,v) (с точностью до двух знаков после запятой);

3) через точки изотермы в пространстве (u,v) проводим "усредняющую" прямую (6.3) с использованием метода наименьших квадратов;

4) на этой прямой выбираем две точки и по координатам этих точек с использованием формул (6.4) и (6.5) рассчитываем ΔG и ΔZ_{AX}.

Значения координат точек изотермы системы $Na,K \| F,I$ в пространстве (x,y) и в пространстве (u,v).

	x	y	$v=(1-x)(1-y)$	$u=\ln xy$
1	0,325	0,900	0,068	-1,229
2	0,270	0,800	0,146	-1,532
3	0,220	0,700	0,234	-1,871
4	0,200	0,600	0,320	-2,120
5	0,175	0,500	0,413	-2,436
6	0,170	0,400	0,498	-2,688
7	0,175	0,300	0,578	-2,947
8	0,200	0,200	0,640	-3,219
9	0,300	0,190	0,567	-2,865
10	0,400	0,185	0,489	-2,604
11	0,500	0,180	0,410	-2,408
12	0,600	0,185	0,326	-2,198
13	0,700	0,195	0,242	-1,991
14	0,800	0,215	0,157	-1,760
15	0,900	0,240	0,076	-1,532
16	1,000	0,285	0,000	-1,255