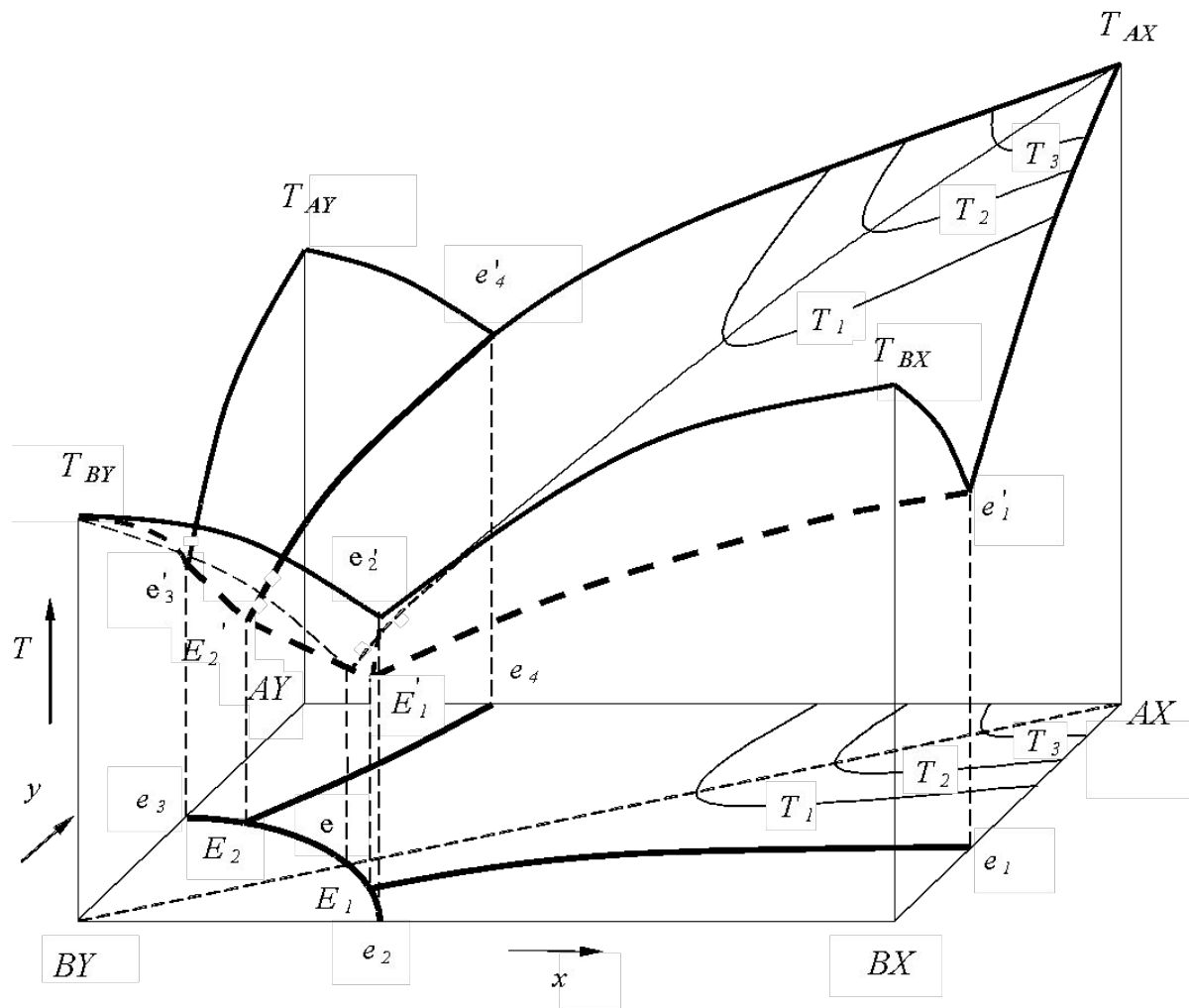


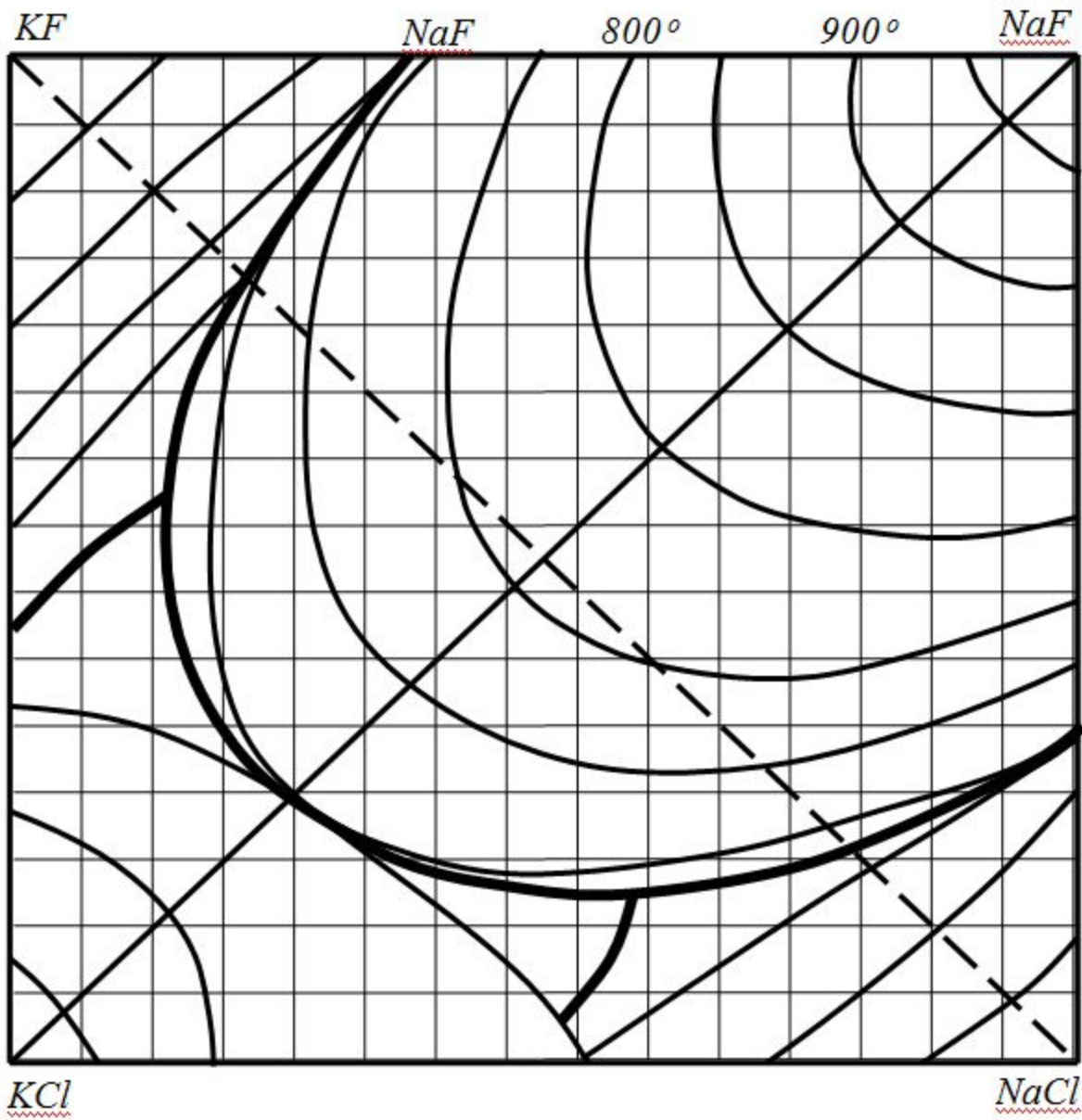
# Моделирование фазовых систем

## 3. Тройные взаимные системы

$$AX + BY = AY + BX$$



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



# 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

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

где  $R$  – газовая постоянная,

$T$  – абсолютная температура,

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

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

$\gamma_{AX}$  – коэффициент активности соли  $AX$  в расплаве ТВС.

# Поверхность первичной кристаллизации соли AX

Подставляя в уравнение выражение для коэффициентов активности, и выполнив преобраз

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

где

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

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

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

$\Delta G$  и  $\Delta Z_{AX}$  – изменение энергии Гиббса при температуре  $T$ , отвечающие соответственно реакции обмена  $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$  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:

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

- 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 ( $x=y$ )

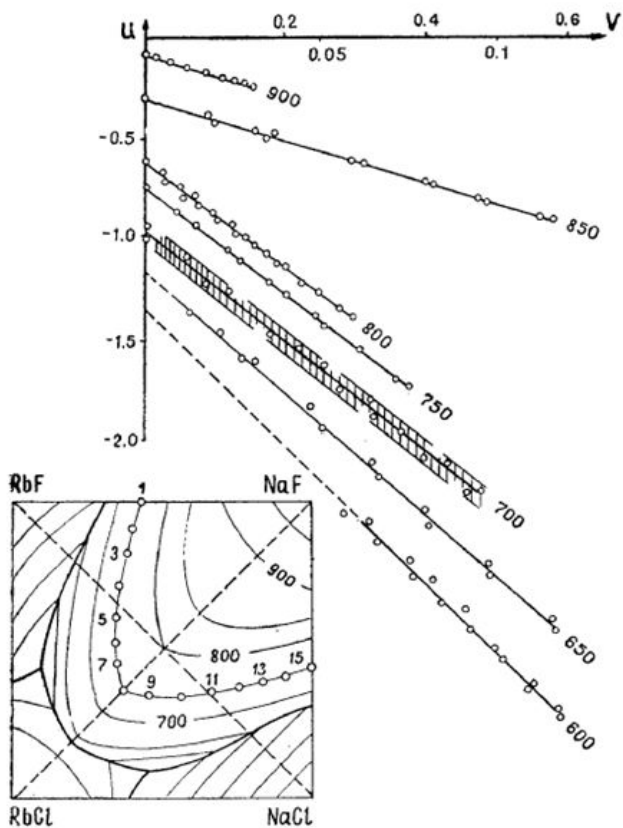
$$2\Delta G x_1^2 > \Delta Z_{AX} - (\Delta Z_{BY} + \Delta Z_{AY} + \Delta Z_{BX})$$

- 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

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

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

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  $u_G = \ln x_G$ ,  $v_G = 0$ ). Подставляя координаты этих точек в уравнение (6.3) и решая систему двух уравнений относительно термодинамических параметров, получим

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

$$\frac{\Delta Z_{AX}}{RT} = u_G = \ln x_G$$

Ниже приведена примерная схема расчета термодинамических характеристик системы  $Na,K \parallel F,I$  [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  $900^{\circ}C$ ;

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  $\Delta G$  и  $\Delta Z_{AX}$ .

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

