

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

*Пешкина К.Г., Ткачев Н.К.**

ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**N.Tkachev@ihte.uran.ru*

В докладе будут представлены результаты теоретических расчетов диссоциационных равновесий для анионных комплексов типа $(MX_4)_2^- = M_2^{+} + 4X^-$ в галогенидных расплавах на основе MX_2 . Рассматривается упрощенная модель смеси заряженных твердых сфер различных диаметров, когда учитываются только электростатические взаимодействия и конечные размеры ионов, а вклад комплексов в термодинамику расплава дополнительно вносит его энергия образования. Такая модель является естественной отправной точкой для данной проблемы и проливает свет на механизм самопроизвольного (в термодинамическом смысле) возникновения заряженных комплексных группировок. Ядром задачи является система уравнений равновесия, содержащая и закон действующих масс, и уравнение состояния, которая позволяет самосогласованно рассчитать равновесную концентрацию комплексов и плотность расплава. На примере аппроксимации диаметра комплекса как утроенного диаметра простых ионов показывается, что это может приводить к существенному завышению эффектов изменения мольного объема при рассмотрении его температурной зависимости. Учет перекрытия атомов внутри комплекса позволяет описать более плавное изменение объема с температурой. Проведено обобщение развитой модели на случай бинарных расплавов галогенидов многовалентных металлов с галогенидами щелочных металлов. Приводятся примеры кривых концентрации комплексов от состава указанных бинарных расплавов, термодинамические характеристики. В заключении обсуждаются проблемы и перспективы описания реальных солевых расплавов, содержащие двух- и трех-валентные катионы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00606).