10

Расчет диаграмм плавкости квазипростой модели тройных систем: алгоритм и термодинамическое обоснование

© Б.Н. Азаматов[1], Н.А. Чарыков[2,3], В.В. Кузнецов[4,¶], Н.А. Куленова[2], М.А. Саденова[2], Д.С. Догадкин[1], В.А. Кескинов[2], М.В. Кескинова[3]

[1] Центр компетенций „Smart Engineering“ Восточно-Казахстанского технического университета им. Д. Серикбаева, Усть-Каменногорск, Казахстан
[2] Центр приоритетных направлений „Veritas“, Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменногорск, Казахстан
[3] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия
[4] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия
[¶] E-mail: vvkuznetsov@inbox.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Приведен немодельный алгоритм расчета диаграмм плавкости многокомпонентных квазипростых систем из данных по диаграммам плавкости бинарных составляющих. Приведено доказательство принадлежности всех нонвариантных точек квазипростых тройных систем одной моновариантной кривой и приведены системы уравнений для расчета этой кривой. Предложен термодинамический метод определения принадлежности многокомпонентной системы к классу квазипростых систем исключительно из данных по координатам бинарных эвтектик. Предложенный алгоритм применим к термодинамическому расчету любых фазовых диаграмм в т. ч. систем, содержащих водорастворимые нанокластеры.

Ключевые слова: квазипростые многокомпонентные системы, нанокластеры, прямолинейные изотермы ликвидуса, диаграммы плавкости, немодельный расчет, бинарные подсистемы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62450.7892k-25

1. Введение

Практически все многокомпонентные системы с участием углеродных нанокластеров наноструктурированы. Это — фуллерены и их производные, графены и их производные, модифицированные наноалмазы. Указанные системы — квазипросты: с прямыми изотермами-изобарами-изопотенциалами растворителя (воды). Фазовые диаграммы с их участием описываются по представленному в настоящей работе термодинамическому алгоритму. К сожалению прямые экспериментальные данные по фазовым равновесиям в подобных наносистемах не встречаются в литературе. В настоящей работе приведен пример расчета фазовой диаграммы квазипростой наносистемы в сравнении с экспериментальными данными.

2. Свойства квазипростых систем

Квазипростой будем называть трех- и более компонентную систему ($n \geq 3$), если изотермы-изобары-изопотенциалы компонента системы представляют собой отрезки прямых ($n = 3$), сектора плоскостей ($n = 4$) или гиперплоскостей ($n \geq 5$) (изопотенциалы i-го компонента — геометрическое место фигуративных точек составов с постоянным значением химического потенциала $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$). Укажем, что практически все системы, содержащие водорастворимые нанокластеры и воду в качестве растворителя, в реальности квазипросты, с прямыми изопотенциалами воды. Изучение особых свойств подобного типа систем имеет практически столетнюю историю [1–10]. При этом исторически авторы подобных рассмотрений использовали двойную терминологию.

А) При описании изотермо-изобарических диаграмм растворимости системы с прямолинейными изопотенциалами растворителя (как правило воды — W) называются „подчиняющимися правилу Здановского“ [1–8]. При этом изопотенциалы других компонентов всегда криволинейны (например [7,8]).

Математически последнее означает для тройной системы:

$$\left.\frac{m_1}{m_1^0}\right|_{\mu_w} + \left.\frac{m_2}{m_2^0}\right|_{\mu_w} = 1, \qquad (1)$$

где m_i и m_i^0 моляльности i-ого компонента в тройном и бинарном растворе с одним значением химического потенциала воды — μ_w или активности воды — a_w, соответственно $\left(\mu_w = \mu_W^{(0)}(T,P) + RT\ln a_w\right)$. В случае n-компонентной системы уравнение изоактивной гиперплоскости имеет вид:

$$\sum_{i=1,i\neq w}^{n-1} \left.\frac{m_i}{m_i^0}\right|_{\mu_w} = 1. \qquad (2)$$

B) Квазипростые системы также встречаются при описании политермо-изобарических диаграмм плавкости системы с прямолинейными изотермами ликвидуса (последние — геометрическое место фигуративных точек составов с постоянным значением $T^{(l)}$ — температур появления первых кристаллов при охлаждении гомогенных расплавов). Если подобная прямолинейность наблюдается в поле кристаллизации i-го компонента, то изотерма ликвидуса является изотермой-изобарой-изопотенциалой i-го компонента системы. По терминологии школы А. Сторонкина [9–12] такие системы называют „псевдо-идеальными". Таким образом, при рассмотрении изотерм ликвидуса в поле кристаллизации индивидуального компонента оба понятия A) и B) идентичны. При этом (поскольку все компоненты расплава равноправны) изотермы-изобары-изопотенциалы в полях других j, $k \neq i$ индивидуальных компонентов системы, как правило, также прямолинейны. Математически последнее означает для тройной системы:

$$\left.\frac{X_1}{X_1^0}\right|_{T^{(l)}} + \left.\frac{X_2}{X_2^0}\right|_{T^{(l)}} = 1, \tag{3}$$

где X_i и X_i^0 — мольные доли i-го компонента в тройной и бинарной системе, соответственно с равным значением изотерм ликвидуса — $T^{(l)}$. В случае n-компонентной системы уравнение изоактивной гиперплоскости имеет вид:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left.\frac{X_i}{X_i^0}\right|_{T^{(l)}} = 1. \tag{4}$$

Вполне понятно, что выражения (1), (2) и (3), (4) выражают одну и ту же линейную взаимосвязь между числами молей всех компонентов жидкой фазы — n_i.

3. Обоснование основной формулы немодельного расчета

Адаптируем термодинамическое описание квазипростых систем, приведенное в работах [7,8] к квазипростым диаграммам плавкости. Рассмотрим n-компонентный расплав состава (X^{mult}, образованного смешением n бинарных расплавов состава (X_i^{bin}, взятых при одной температуре T, причем при смешении температура тройного раствора не изменилась. В [7,8] было показано, что изменение потенциала Гиббса при образовании квазипростого многокомпонентного расплава (G_{mix}) определяется только энтропией идеального смешения бинарных расплавов при заданной температуре (рассматриваемых как квазикомпоненты многокомпонентной системы):

$$G_{\text{mix}}/RT = \sum_{i=2}^{n} Z_i \ln Z_i = \sum_{i=2}^{n} Z_i \ln(\ln a_i^{mult} - \ln a_i^{bin}), \tag{5}$$

где a_i^{mult}, a_i^{bin} — активность i-го компонента в многокомпонентном и бинарном расплаве $(1-i)$ той же температуры, соответственно, Z_i — аналог индекса Йенеке на диаграммах растворимости [7,8], и мы сохраняем обозначение:

$$Z_i = \frac{X_i^{mult}}{X_i^{bin}}, \quad \sum_{i=1}^{n} Z_i = 1. \tag{6}$$

Непосредственно из уравнений (5) следует, что:

$$\ln X_i^{mult} - \ln X_i^{bin} = \ln a_i^{mult} - \ln a_i^{bin}, \tag{7}$$

которое и будем называть уравнением квазипростых систем.

Рассмотрим теперь тройную систему (индекс $(ter = i-j-k)$), а именно ветвь совместной кристаллизации компонентов $(i-j)$, исходящей из бинарной нонвариантной точки — эвтектики с координатами: $(T_{ij}^{eut};\ X_i^{eut} = 1-X_j^{eut})$. Применим основное уравнение (7) к тройному расплаву состава X_i^{ter} при температуре T и эвтектическому бинарному расплаву состава X_i^{bin} (здесь и везде далее, индекс „*eut*" отвечает эвтектическим расплавам):

$$\begin{aligned} \ln X_i^{ter} - \ln X_i^{bin} &= \ln a_i^{ter} - \ln a_i^{ter}, \\ \ln X_i^{eut} - \ln X_i^{bin} &= \ln a_i^{eut} - \ln a_i^{ter}. \end{aligned} \tag{8}$$

Применив рассуждение к обоим компонентам получаем:

$$\begin{aligned} \ln X_i^{ter} &= \ln X_i^{eut} + \ln a_i^{ter} - \ln a_i^{eut}, \\ \ln X_j^{ter} &= \ln X_j^{eut} + \ln a_j^{ter} - \ln a_j^{eut}, \\ X_k^{ter} &= 1 - X_k^{ter} - X_k^{ter}. \end{aligned} \tag{9}$$

Воспользовавшись соотношением (8):

$$\Delta H_i^{fus}/R(1/T_i^{fus} - 1/T) = \ln a_i,$$

сразу получаем систему уравнений для расчета моновариантной ветви кристаллизации компонентов $(i-j)$:

$$\begin{aligned} \ln X_i^{ter} &= \ln X_i^{eut} + \Delta H_i^{fus}/R(1/T_{ij}^{eut} - 1/T), \\ \ln X_j^{ter} &= \ln X_j^{eut} + \Delta H_j^{fus}/R(1/T_i j^{eut} - 1/T). \end{aligned} \tag{10}$$

Система уравнений (10) обладает целым рядом очевидных преимуществ по сравнению с геометрическим методом, в частности:

1. Не требует какого-либо модельного описания бинарных подсистем;

2. Что еще важнее, не требует экстраполяции ветвей кристаллизации компонентов на суб-эвтектические температуры;

3. Позволяет рассчитывать все координаты тройной эвтектики (отвечающих кристаллизации $i-j-k$):

$$(T_{ijk}^{eut};\ X_i^{ter-eut},\ X_j^{ter-eut},\ X_k^{ter-eut} = 1-X_i^{ter-eut}-X_j^{ter-eut}).$$

4. Система (10) позволяет проверить, с какой точностью она является квазипростой, т. е. насколько прямолинейны в ней изотермы–изобары–изопотенциалы?

4. Термодинамический алгоритм расчета диаграмм квазипростых систем

Чтобы построить диаграмму плавкости тройной системы $i-j-k$ достаточно разрешить 3 пары систем уравнений типа (10) для 3-х ветвей совместной кристаллизации пар компонентов
$(i-j)$:

$$\ln X_i^{ter} = \ln X_i^{eut} + \Delta H_i^{fus}/R(1/T_{ij}^{eut} - 1/T), \qquad (11.1)$$

$$\ln X_j^{ter} = \ln X_j^{eut} + \Delta H_j^{fus}/R(1/T_{ij}^{eut} - 1/T), \qquad (11.2)$$

$(i-k)$:

$$\ln X_i^{ter} = \ln X_i^{eut} + \Delta H_i^{fus}/R(1/T_{ik}^{eut} - 1/T), \qquad (11.3)$$

$$\ln X_k^{ter} = \ln X_k^{eut} + \Delta H_k^{fus}/R(1/T_{ik}^{eut} - 1/T), \qquad (11.4)$$

$(j-k)$:

$$\ln X_j^{ter} = \ln X_j^{eut} + \Delta H_j^{fus}/R(1/T_{jk}^{eut} - 1/T), \qquad (11.5)$$

$$\ln X_k^{ter} = \ln X_k^{eut} + \Delta H_k^{fus}/R(1/T_{jk}^{eut} - 1/T). \qquad (11.6)$$

Вариант расчета термодинамическим методом диаграммы плавкости системы $Na_2CO_3-NaF-NaCl$ представлен ниже на рис. 1.

Как видно из рис. 1, данные термодинамического расчета убедительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Термодинамический метод не требует большого числа экспериментальных данных по диаграммам плавкости бинарных подсистем для более или менее точной экстраполяции (требует только координаты бинарных эвтектик). Единственным достаточно строгим условием применимости термодинамического метода расчета является требование „квазипростоты“, т. е. прямолинейности изотерм ликвидуса.

Если рассматривать все диаграммы плавкости многокомпонентных систем, различной физической природы и компонентности ($n \geq 3$), имеющиеся в литературе (в том числе, взаимные, с твердыми растворами, бинарными и тройными соединениями и т. д.) — см., например справочники [14–17], то доля квазипростых систем, по нашим оценкам, составляет 3–5%.

Для демонстрации возможности термодинамического метода расчета на примере диаграммы плавкости квазипростой тройной системы $NaF-BaF_2-CaF_2$ с общим анионом, на рис. 2 приведены результаты расчета и экспериментальные данные [13,18].

Результаты термодинамического расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, несмотря на то, что в одной из бинарных подсистем BaF_2-CaF_2 реализуется ряд эвтектических кубических твердых растворов с широкой областью несмешиваемости: $Ca_XBa_{1-X}F_2$.

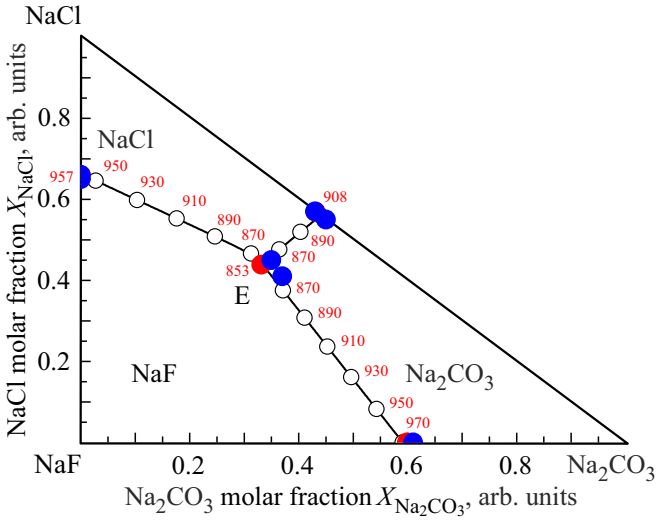


Рис. 1. Диаграмма плавкости тройной системы $Na_2CO_3-NaF-NaCl$ (линии и полые круги — термодинамический расчет, красный круги — расчетные эвтектики, синие круги экспериментальные данные [13–15]), E — тройная эвтектика, красными цифрами представлены температуры ликвидуса.

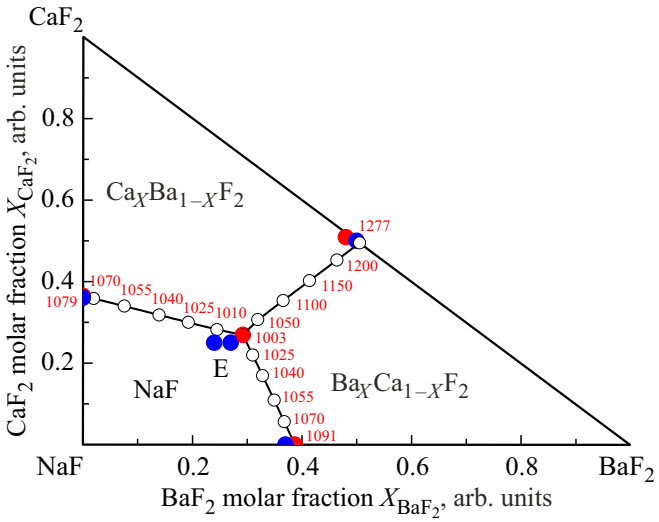


Рис. 2. Диаграмма плавкости тройной системы $NaF-BaF_2-CaF_2$ (линии и полые круги — термодинамический расчет, красный круги — расчетные эвтектики, синие круги экспериментальные данные [13,18]), E — тройная эвтектика, красными цифрами представлены температуры ликвидуса.

Указанный алгоритм применим к термодинамическому расчету любых фазовых диаграмм: диаграмм плавкости, диаграмм растворимости и диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар, в т. ч. систем, содержащих водорастворимые нанокластеры. В качестве примера на рис. 3 представлена диаграмма растворимости в тройной системе, содержащая 2 водорастворимых аддукта

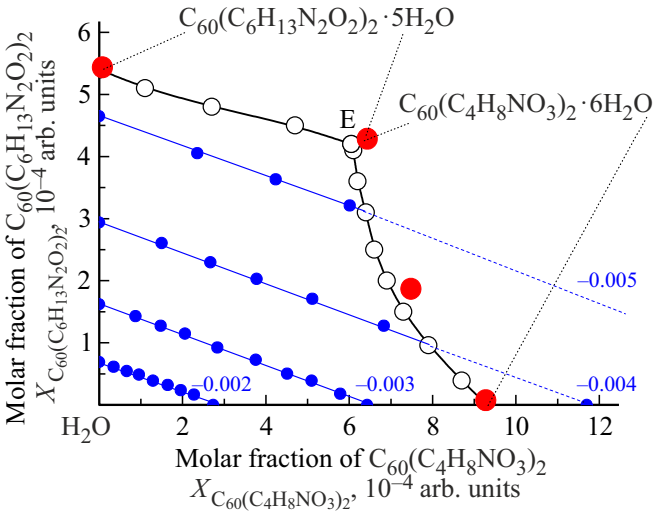


Рис. 3. Диаграмма растворимости в тройной системе $C_{60}(C_6H_{15}N_2O_2)_2$–$C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$–$H_2O$ при 298 K: черные кружки и линии — расчет диаграммы растворимости, красные круги экспериментальные данные авторов, синие линии и точки — изопотенциалы воды, синий пунктир — они же в метастабильной пересыщенной области, значения логарифма активности воды ($\ln a_W$) представлены синими цифрами, E — тройная эвтоника.

легкого фуллерена C_{60} с аминокислотами:

$$C_{60}(C_6H_{15}N_2O_2)_2 - C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 - H_2O \text{ при } 298\,\text{K}.$$

Из рис. 3 видно хорошее согласие результатов расчета с экспериментом.

5. Заключение

В работе приведен немодельный алгоритм расчета диаграмм плавкости многокомпонентных квазипростых систем (с прямолинейными изотермами ликвидуса в полях кристаллизации компонентов) из данных по диаграммам плавкости бинарных подсистем, их составляющих. Применение алгоритма продемонстрировано на примере диаграмм плавкости тройных квазипростых солевых систем с общим катионом и общим анионом.

Финансирование работы

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта PCF BR24992786 „Разработка технологии производства отечественных медицинских инструментов и изделий медицинского назначения“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.Б. Здановский. Закономерности в изменении свойств смешанных растворов. Труды соляной лаборатории. АН СССР. Вып. 6. (1936). 70 с.
[2] М.А. Рязанов. Избранные главы теории растворов. Сыктывкар: СГУ (1997). 205 С.
[3] Г.И. Микулин. Термодинамика смешанных растворов сильных электролитов. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия. (1968). С. 202–231.
[4] М.В. Чарыкова, Н.А. Чарыков. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука. (2003). 261 С.
[5] В.К. Филиппов. Системы, подчиняющиеся правилу Здановского. Вестник ЛГУ. Сер.: Физика и Химия. (3), 98 (1977)
[6] W. Zhichang. Acta Metallurgica Sinica, **16**, *2*, 195 (1980). (in Chinese). https://www.ams.org.cn/EN/Y1980/V16/I2/195.
[7] N.A. Charykov, A.V. Rumyantsev, V.A. Keskinov, D.G. Letenko, M.V. Charykova, M.V. Keskinova. J. Chem.Eng. Data. **69**, 4089 (2024). DOI: 10.1021/acs.jced.4c00307
[8] N.A. Charykov, A.V. Rumyantsev, V.A. Keskinov, K.N. Semenov, V.P. German, N.A. Kulenova, M.V. Charykova, M.V. Keskinova, M.Yu. Arshinov. Condensed Matter and Interphases. **27**, *1*, 67 (2025). https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491.
[9] А.В. Сторонкин, С. С. Потемин. Вопросы термодинамики эвтектических и перитектических систем. Сообщение III. Вып. 4. ЛГУ, Л. (1977). С. 85–137.
[10] А.В. Сторонкин, С.С. Потемин. Термодинамические условия псевдоидеальности тройных гетерогенных систем. Вып. 7. ЛГУ, Л. (1985). С. 53–70.
[11] А.В. Сторонкин. Термодинамика гетерогенных систем. Кн. 1. Ч. I. ЛГУ, Л. (1967). 467 с.
[12] А.В. Сторонкин. Термодинамика гетерогенных систем. Кн. 2. Ч. III. ЛГУ, Л. (1969). 270 с.
[13] А.В. Сторонкин, И.В. Василькова. Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 1. ЛГУ, Л. (1971). С. 3–51.
[14] Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещагина. Справочник по плавкости солевых систем. Том 1. (АН СССР, М.-Л. (1961).
[15] Н.М. Волков, А.Г. Бергман. Изв. АН СССР. **27**, 967 (1940)
[16] В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева. Справочник. Диаграммы состояния силикатных систем. Выпуск IV. Тройные окисные системы. Наука, Л. (1974). 514 с.
[17] N.A. Charykov, A.V. Rumyantsev, K.N. Semenov, Zh. Shaymardanov, B. Shaymardanova, N.A. Kulenova, M.A. Sadenova, L.V. Shushkevich, V.A. Keskinov, A.A. Blokhin. Processes **11**, *5*, 1405 (2023). DOI: 10.3390/pr11051405
[18] Г.И. Бухалова. Журн. Неорг. Хим. **6**, 2359 (1961).

Редактор Ю.Э. Китаев