

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

УДК 536.777:546.32'33'36

АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ Na–K–Cs ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2003 г. Э. Э. Шпильрайн, С. Н. Сквородько, А. Г. Мозговой

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 13.01.2003 г.

На основании ранее рассчитанных термодинамических свойств, в частности активности компонентов двойных сплавов щелочных металлов, таких, как Na–K, Na–Cs и K–Cs, при высоких температурах [1–3] определены коэффициенты активности компонентов тройной системы Na–K–Cs в интервале температур 773–1200 К. Стороны треугольника фазовой диаграммы этой системы составляют бинарные сплавы Na–K, Na–Cs и K–Cs. Полученные результаты были использованы для расчета давления насыщенных паров натрий-калий-цезиевой эвтектики (22.1 мас. % K и 73.8 мас. % Cs [4, 5]) в этом же самом температурном диапазоне. Расчетные данные хорошо согласуются с рекомендуемыми справочными данными [6].

ВВЕДЕНИЕ

Основной целью при расчетах равновесия жидкость–пар многокомпонентных металлических систем является прогнозирование определения давления насыщенных паров по известным активностям компонентов этих сплавов. В случае тройной системы ее давление насыщения записывается в виде

$$p = p_{01}x_1\gamma_1 + p_{02}x_2\gamma_2 + p_{03}x_3\gamma_3, \quad (1)$$

где p_{01} , p_{02} , p_{03} – давления насыщенных паров чистых компонентов, составляющих тройную систему; γ_1 , γ_2 , γ_3 – коэффициенты активности первого, второго и третьего компонентов этой системы; x_1 , x_2 , x_3 – мольные концентрации компонентов тройного сплава, причем $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.

Кроме того, большой интерес представляет расчет концентрации компонентов многокомпонентных систем в паровой фазе

$$y_i = \frac{p_{0i}x_i\gamma_i}{p}, \quad (2)$$

где $i = 1, 2, 3$.

Для использования методики определения коэффициентов активности компонентов многокомпонентных металлических сплавов по опытным данным о давлении насыщенных паров последних [1–3, 7], разработанной авторами ранее, необходимы результаты экспериментальных исследований p_s – T_s -зависимости для нескольких составов рассматриваемых систем. К сожалению, на сегодняшний день для натрий-калий-цезиевой системы имеются опытные данные по давлению насыщения лишь для одного состава, а именно эвтектического [4, 5], что недостаточно для проведения расчета.

В этой связи возрастает значение других методов определения условий фазового равновесия в многокомпонентных металлических системах, среди которых можно выделить два основных. В первом из них зависимость неидеальной части изобарно-изотермического потенциала смешения $\Delta\Phi$ от состава для бинарных систем выражается в виде простых эмпирических уравнений [8], а для тройных систем – в виде суммы неидеальных долей $\Delta\Phi$ для двойных систем, их образующих, и дополнительных членов, учитывающих взаимодействие между собой всех трех компонентов, и т.д. Второй метод основан на использовании эмпирических зависимостей между условиями фазового равновесия в многокомпонентных системах и входящих в них бинарных, тернарных и т.д. системах.

Метод расчета фазового равновесия в многокомпонентных системах, основанный на применении интерполяционных уравнений. Интерполяционный метод выражения зависимости неидеальной части свободной энергии смешения и химических потенциалов компонентов многокомпонентных систем от их состава впервые был использован Скоттхардом [9]. В дальнейшем были предложены другие способы расчета коэффициентов активности компонентов этих систем, основанные на использовании различных форм зависимости избыточной части изобарно-изотермического потенциала смешения от состава. Идея всех этих методов состояла в том, что функция $\Delta\Phi$ для многокомпонентных систем выражается в виде суммы членов, учитывающих парное, тройное и т.п. взаимодействия молекул (или атомов) компонентов этих систем.

В этом случае коэффициенты активности компонентов n -компонентных систем находятся по следующим формулам:

$$\ln \gamma_n = \Phi - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}, \quad (3)$$

$$\ln \frac{\gamma_i}{\gamma_n} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{\partial \Phi}{\partial x_n}. \quad (4)$$

В [10] Воолем было проведено обобщение различных методов расчета подобного типа и на его основании предложено аддитивное уравнение для избыточного изобарно-изотермического потенциала смешения n -компонентных систем

$$\Delta \Phi = \sum_{ij} a_{ij} z_i z_j + \sum_{ijk} a_{ijk} z_i z_j z_k + \sum_{ijkl} a_{ijkl} z_i z_j z_k z_l + \dots, \quad (5)$$

где

$$z_i = \frac{q_i x_i}{\sum_n q_n x_n}, \quad z_j = \frac{q_j x_j}{\sum_n q_n x_n}, \quad (6)$$

$$z_k = \frac{q_k x_k}{\sum_n q_n x_n}, \quad z_l = \frac{q_l x_l}{\sum_n q_n x_n}, \quad \dots,$$

а $a_{ij}, a_{ijk}, a_{ijkl}, \dots, q_i, q_j, q_k, q_l, \dots, q_n$ – независимые коэффициенты.

Для трехкомпонентной системы уравнение (5) записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta \Phi^{(3)} = & (q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3)(2a_{12} z_1 z_2 + 2a_{13} z_1 z_3 + \\ & + 2a_{23} z_2 z_3 + 3a_{112} z_1^2 z_2 + 3a_{122} z_1 z_2^2 + 3a_{113} z_1^2 z_3 + \\ & + 3a_{133} z_1 z_3^2 + 3a_{223} z_2^2 z_3 + 3a_{233} z_2 z_3^2 + \\ & + 6a_{123} z_1 z_2 z_3 + 4a_{1112} z_1^3 z_2 + 6a_{1122} z_1^2 z_2^2 + \\ & + 4a_{1222} z_1 z_2^3 + 4a_{1113} z_1^3 z_3 + 6a_{1133} z_1^2 z_3^2 + 4a_{1333} z_1 z_3^3 + \\ & + 4a_{2223} z_2^3 z_3 + 6a_{2233} z_2^2 z_3^2 + 4a_{2333} z_2 z_3^3 + \\ & + 12a_{1123} z_1^2 z_2 z_3 + 12a_{1223} z_1 z_2^2 z_3 + 12a_{1233} z_1 z_2 z_3^2). \end{aligned} \quad (7)$$

Константы a в уравнении (7) учитывают межмолекулярное взаимодействие компонентов рассматриваемой системы. Структура нижних индексов при них определяет число и вид взаимодействующих молекул. Так, например, a_{12} характеризует совместное взаимодействие одной молекулы компонента 1 с одной молекулой компонента 2, a_{1122} – двух молекул компонента 1 с двумя молекулами компонента 2 и т.д. Эти константы вычисляются на основании опытных данных о фазовом равновесии в двух- и трехкомпонентной системах.

Аналогичным образом определяются коэффициенты уравнения, разработанного Бенедиктом и др. [11], которое для тернарной системы имеет вид

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 = & 6A_{112} x_1 x_2 (1 - x_1) + 6A_{113} x_1 x_3 (1 - x_1) + \\ & + 3A_{122} x_2^2 (1 - x_1) + 6A_{123} x_1 x_2 (1 - 2x_3) + \\ & + 3A_{133} x_3^2 (1 - 2x_1) - 6A_{223} x_2^2 x_3 - 6A_{233} x_2 x_3^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Поэтому наиболее распространенным является метод расчета коэффициентов активности компонентов многокомпонентных систем, предложенный Редлихом и Кистером [12], где $\Delta \Phi$ выражается как сумма значений этой функции для более простых систем, образующих искомую сложную систему, и дополнительного члена, учитывающего совместное взаимодействие всех ее компонентов. Для этого случая трехкомпонентной системы можно записать

$$\begin{aligned} \Delta \Phi = & \Delta \Phi_{12} + \Delta \Phi_{23} + \Delta \Phi_{13} + \Delta \Phi_{123} = \\ = & x_1 x_2 [A_{12} + B_{12}(x_1 - x_2) + C_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots] + \\ + & x_1 x_3 [A_{13} + B_{13}(x_1 - x_3) + C_{13}(x_1 - x_3)^2 + \dots] + \\ + & x_2 x_3 [A_{23} + B_{23}(x_2 - x_3) + C_{23}(x_2 - x_3)^2 + \dots] + \\ + & x_1 x_2 x_3 [A + B(x_2 - x_3) + C(x_1 - x_3)^2 + \dots], \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Delta \Phi_{12}, \Delta \Phi_{23}, \Delta \Phi_{13}$ – избыточный изобарно-изотермический потенциал смешения для двойных систем 1–2, 1–3 и 2–3 соответственно; $\Delta \Phi_{123}$ – член, учитывающий взаимодействие всех компонентов тройной системы 1–2–3; $A_{12}, A_{23}, \dots, C_{13}, C_{23}$ – эмпирические константы, определяемые по опытным данным о фазовом равновесии в вышеперечисленных бинарных системах; A, B, C – коэффициенты, рассчитываемые по результатам исследования фазового равновесия в тернарной системе.

Далее, используя уравнение (3), можно получить выражения для коэффициентов активности компонентов тройной системы или, как принято в методе Редлиха–Кистера [12], логарифмов отношения коэффициентов активности

$$\begin{aligned} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = & A_{12}(x_1 - x_2) + B_{12}[3(x_1 - x_2)^2 - 1]/2 + \\ & + C_{12}(x_1 - x_2)[(x_1 - x_2)^2 - 4x_1 x_2] + \dots \\ \dots + & x_3 [-A_{13} + A_{23} + B_{13}(2x_1 - x_3) + B_{23}(2x_2 - x_3)] - \\ - & C_{31}(3x_1^2 - 4x_1 x_3 + x_3^2) + C_{23}(3x_2^2 - 4x_2 x_3 + x_3^2) + \\ & + A(x_1 - x_2) + B(2x_1 x_2 - x_1 x_3 - x_2^2 + x_2 x_3) + \\ & + C(-x_1^2 + 2x_1 x_2 + x_1 x_3 - x_2 x_3). \end{aligned} \quad (10)$$

Аналогичные зависимости можно записать для $\ln(\gamma_2/\gamma_3)$ и $\ln(\gamma_3/\gamma_1)$.

Рассмотренные выше методы определения коэффициентов активности многокомпонентных си-

стем существенно различаются по своей форме, но, как показывают расчеты [8], дают хорошо согласующиеся между собой результаты. С другой стороны, для их реализации требуются довольно обширные сведения о равновесии жидкость–пар исследованных систем. Однако ранее уже отмечалось, что для рассматриваемых натрий-калий-цезиевых сплавов имеются лишь единичные измерения давления насыщенных паров, недостаточные для определения эмпирических коэффициентов в уравнениях (7)–(10). Поэтому наиболее подходящим для нашего случая является метод расчета условий фазового равновесия в тернарных системах по опытным данным о равновесии жидкость–пар в составляющих их двойных системах.

Метод расчета фазового равновесия в трехкомпонентных системах по термодинамическим свойствам двойных систем. Колер [13] предложил рассчитывать фазовое равновесие жидкость–пар в трехкомпонентных системах по значениям изобарно-изотермического потенциала смешения для двойных систем. Для этого использовалось следующее эмпирическое уравнение, полученное на основании анализа большого объема экспериментальных данных о фазовом равновесии тернарных и составляющих их бинарных систем:

$$\Delta\Phi^{(3)} = \Delta\Phi_{12}(1-x_3)^2 + \Delta\Phi_{13}(1-x_2)^2 + \Delta\Phi_{23}(1-x_1)^2. \quad (11)$$

В (11) обозначения те же, что в уравнении (9).

Тогда для коэффициентов активности компонентов этой системы можно записать

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1 &= \ln\gamma_1^{12}(1-x_3) + \ln\gamma_1^{13}(1-x_2) + \\ &+ \Delta\Phi_{12}x_3(1-x_3) + \Delta\Phi_{13}x_2(1-x_2) - \Delta\Phi_{23}(1-x_1)^2, \\ \ln\gamma_2 &= \ln\gamma_2^{12}(1-x_3) + \ln\gamma_2^{23}(1-x_1) + \\ &+ \Delta\Phi_{12}x_3(1-x_3) - \Delta\Phi_{13}(1-x_2)^2 + \Delta\Phi_{23}x_1(1-x_1), \\ \ln\gamma_3 &= \ln\gamma_3^{13}(1-x_2) + \ln\gamma_3^{23}(1-x_1) - \\ &- \Delta\Phi_{12}(1-x_3)^2 + \Delta\Phi_{13}x_2(1-x_2) + \Delta\Phi_{23}x_1(1-x_1), \end{aligned} \quad (12)$$

где γ_1^{12} , γ_2^{12} , γ_1^{13} , γ_3^{13} , γ_2^{23} , γ_3^{23} – коэффициенты активности компонентов двойных систем 1–2, 1–3 и 2–3, образующих стороны треугольника фазовой диаграммы состояния тройной системы 1–2–3.

Другой метод предложили Жаров и Морачевский [14]. Он был основан на допущении о том, что зависимости, в частности, $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ от x_1 при $x_3 = 0$ и $x_3 \neq 0$ аналогичны по форме. Это позволило предположить, что разность значений $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ для исследуемого тернарного сплава ($x_3 \neq 0$) и соответствующей бинарной системы ($x_3 = 0$) является линейной функцией этой разности при $x_3 = 0$ и $x_3 = 1$ [8]. В результате использования данного

допущения была получена следующая взаимосвязь между значениями изобарно-изотермического потенциала для тройной и двойных систем:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi^{(3)} &= a_{22}\Delta\Phi_{12}(x_1+x_2) + \Delta\Phi_{13}\frac{x_1}{x_1+x_2} + \\ &+ \Delta\Phi_{23}\frac{x_2}{x_1+x_2}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\text{где } a_{22} = \left(1 - \frac{\Delta\Phi_{13} - \Delta\Phi_{23}}{x_1+x_2}\right) / \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{x_3=1}. \quad (14)$$

В итоге были найдены довольно простые расчетные соотношения для коэффициентов активности компонентов тройной системы

$$\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = a_{22}\ln\frac{\gamma_1^{12}}{\gamma_2^{12}} + \frac{\Delta\Phi_{13} - \Delta\Phi_{23}}{x_1+x_2}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \ln\frac{\gamma_3}{\gamma_2} &= \left(\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \ln\frac{\gamma_3^{13}}{\gamma_1^{13}}\right)\frac{x_1}{x_1+x_2} + \ln\frac{\gamma_3^{23}}{\gamma_2^{23}}\frac{x_2}{x_1+x_2} - \\ &- \left(\ln\frac{\gamma_3^{13}}{\gamma_1^{13}} - \ln\frac{\gamma_3^{23}}{\gamma_2^{23}}\right)\frac{\Delta\Phi_{12}}{\left(\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{x_3=1}} - \Delta\Phi_{12}, \end{aligned} \quad (16)$$

откуда можно получить

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1 &= \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \ln\gamma_2, \\ \ln\gamma_2 &= \Delta\Phi^{(3)} - x_1\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} - x_3\ln\frac{\gamma_3}{\gamma_2}, \\ \ln\gamma_3 &= \ln\gamma_2 + \ln\frac{\gamma_3}{\gamma_2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Результаты расчета активности компонентов тройной системы Na–K–Cs.

Очевидно, что первым компонентом этой системы является натрий, вторым – калий, а третьим – цезий, т.е. $\gamma_1 = \gamma_{\text{Na}}$; $\gamma_2 = \gamma_{\text{K}}$; $\gamma_3 = \gamma_{\text{Cs}}$; $\gamma_1^{12} = \gamma_{\text{NaK}}^{\text{Na}}$; $\gamma_2^{12} = \gamma_{\text{NaK}}^{\text{K}}$ и т.д.

Используя опытные данные об активности компонентов бинарных сплавов Na–K, Na–Cs и K–Cs [1–3], авторы рассчитали значения избыточного изобарно-изотермического потенциала смешения вышеперечисленных двойных систем при нескольких температурах и концентрациях. Результаты таких расчетов приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Расчетные данные для каждой из исследованных двойных систем обрабатывались при помощи метода наименьших квадратов (МНК) [15]. При этом статистический вес этих данных в про-

Таблица 1. Избыточный изобарно-изотермический потенциал смешения бинарных сплавов щелочных металлов

Концентрация второго компонента, ат. %	Температура, К				
	773	900	1000	1073	1200
Натрий-калиевые сплавы					
0	0	0	0	0	0
10	0.04632	0.03555	0.01836	0.01269	0.01224
15	0.06391	0.04845	0.02531	0.01772	0.01613
20	0.07804	0.05840	0.03088	0.02192	0.01872
25	0.08893	0.06563	0.03516	0.02532	0.02016
33.3*	0.1004	0.07221	0.03962	0.02925	0.02037
40	0.1041	0.07320	0.04104	0.03096	0.01896
50	0.1017	0.06875	0.04000	0.03125	0.01500
60	0.09120	0.05880	0.03576	0.02904	0.00984
66.6**	0.08059	0.05010	0.03153	0.02633	0.00633
68	0.07802	0.04809	0.03051	0.02563	0.00561
80	0.05220	0.02960	0.02032	0.01885	0.00480
100	0	0	0	0	0
Натрий-цезиевые сплавы					
0	0	0	0	0	0
10	0.07353	0.06273	0.05670	0.05076	0.04185
20	0.1230	0.1062	0.09600	0.08608	0.07040
33.3*	0.1566	0.1377	0.1244	0.1118	0.09034
45	0.1606	0.1439	0.1299	0.1171	0.09343
50	0.1563	0.1412	0.1275	0.1150	0.09125
65	0.1258	0.1173	0.1058	0.09578	0.07450
75**	0.09469	0.09047	0.08156	0.07406	0.05672
85	0.05827	0.05731	0.05164	0.04705	0.03538
90	0.03897	0.03897	0.03510	0.03204	0.02385
100	0	0	0	0	0
Калий-цезиевые сплавы					
0	0	0	0	0	0
10	0.02322	0.00387	0.00162	0.00162	0.00162
15	0.03277	0.00535	0.00217	0.00217	0.00217
20	0.04096	0.00656	0.00256	0.00256	0.00256
30	0.05334	0.00819	0.00294	0.00294	0.00294
40	0.06048	0.00888	0.00288	0.00288	0.00288
50***	0.06250	0.00875	0.00250	0.00250	0.00250
65	0.05619	0.00728	0.00159	0.00159	0.00159
85	0.03098	0.00357	0.00038	0.00038	0.00038
90	0.02178	0.00243	0.00018	0.00018	0.00018
100	0	0	0	0	0

*, **, *** – перитектический, эвтектический и азеотропный сплавы соответственно.

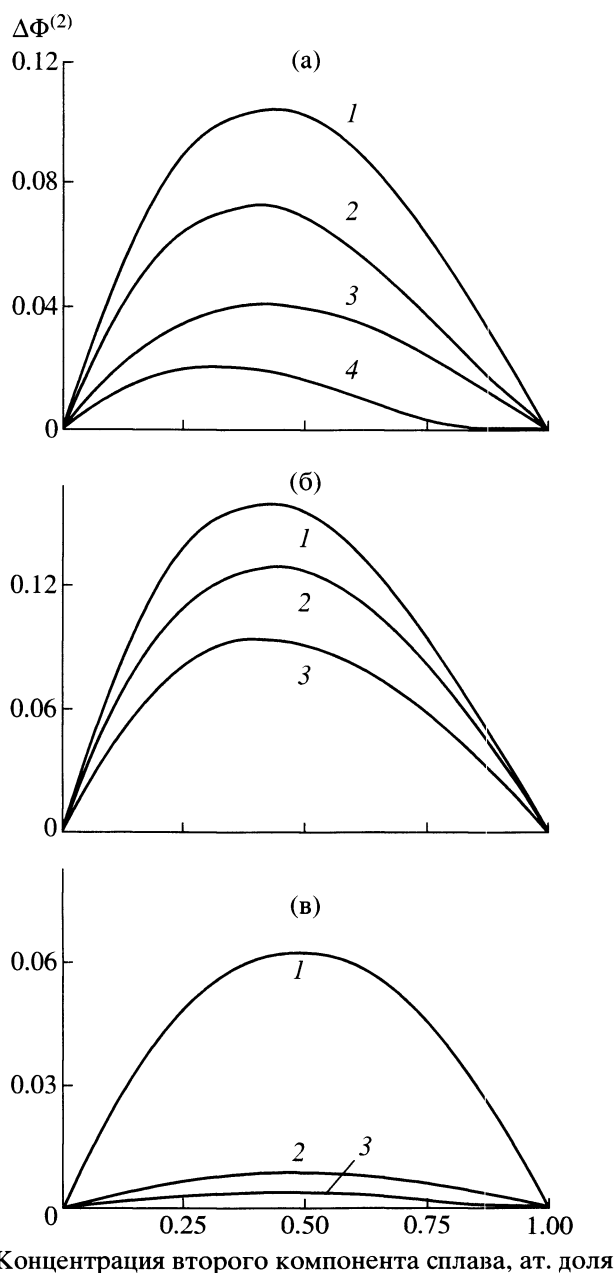


Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточного изобарно-изотермического потенциала смешения двойных сплавов щелочных металлов: (а) – система Na–K; 1 – 773, 2 – 900, 3 – 1000, 4 – 1200 К; (б) – система Na–Cs: 1 – 773, 2 – 1000, 3 – 1200 К; (в) – система K–Cs: 1 – 773, 2 – 1000, 3 – 1200 К.

цессе их совместной обработки принимался одинаковым, а аппроксимирующее уравнение имело вид

$$\Delta\Phi^{(2)} = D + Ex + Fx^2 + Gx^3 + \dots, \quad (18)$$

где D, E, F, G, \dots – независимые параметры, определяемые МНК; x – мольная концентрация второго компонента рассматриваемых бинарных сплавов щелочных металлов.

Здесь надо отметить следующее. Для чистых щелочных металлов, составляющих двойные сис-

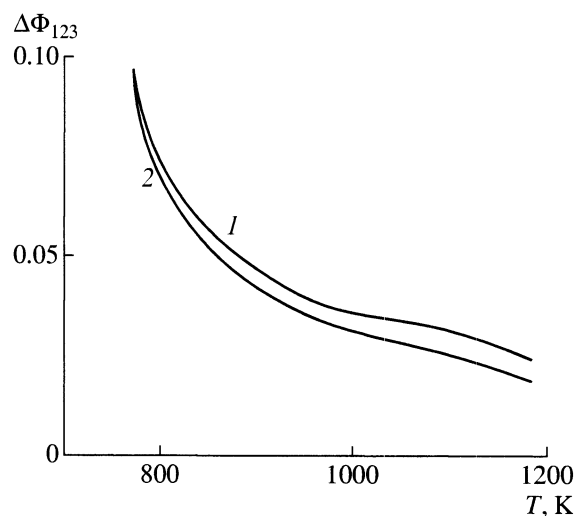


Рис. 2. Температурная зависимость функции $\Delta\Phi_{123}$: 1 – по методике [13], 2 – [14].

темы, т.е. при $x = 0$ и $x = 1$, избыточный изобарно-изотермический потенциал смешения равен нулю. Тогда априори можно положить, что $D = 0$ и $E + F + G + \dots = 0$.

Оптимальное число членов аппроксимирующего уравнения (18) находилось с использованием критерия Фишера [15]. Подобная процедура была подробно описана ранее, например, в [16]. Оказалось, что для всех трех бинарных сплавов щелочных металлов оптимальным является кубический полином. Значения его параметров указаны в табл. 2. Из нее видно, что предельные случаи для чистых щелочных металлов, о которых говорилось выше, строго выполняются.

При этом полученные расчетные данные об избыточном изобарно-изотермическом потенциале смешения двойных систем щелочных металлов практически точно описываются аппроксимирующим уравнением (18), а их среднее квадратическое отклонение от него близко к нулю.

По тем же опытным данным [1–3] аналогичным образом рассчитывались и обрабатывались значения натурального логарифма коэффициентов активности компонентов бинарных сплавов Na–K, Na–Cs и K–Cs при температурах 773, 900, 1000, 1073 и 1200 К. Из-за большого объема этих расчетных данных они здесь не приводятся.

Затем с использованием методик Колера [13] и Морачевского [14] была определена функция $\Delta\Phi_{123}$ для тернарной натрий-калий-цезиевой системы при вышеуказанных температурах. Результаты этих расчетов представлены в табл. 3 и на рис. 2. Видно, что между ними имеется определенное расхождение, увеличивающееся с ростом температуры и достигающее ~20% при 1200 К.

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующего уравнения (18)

<i>T, K</i>	<i>E</i>	<i>-F</i>	<i>G</i>
Система Na–K			
773	0.5417	0.8111	0.2694
900	0.4250	0.7250	0.3000
1000	0.2150	0.3250	0.1100
1073	0.1488	0.2022	0.0534
1200	0.1550	0.3449	0.1899
Система Na–Cs			
773	0.8650	1.3449	0.4799
900	0.7299	1.0598	0.3299
1000	0.6600	0.9599	0.2999
1073	0.5900	0.8501	0.2601
1200	0.4900	0.7401	0.2501
Система K–Cs			
773	0.2600	0.2801	0.0201
900	0.0450	0.0650	0.0200
1000	0.0200	0.0400	0.0200
1073	0.0200	0.0401	0.0201
1200	0.0200	0.0401	0.0201

Таблица 3. Значения $\Delta\Phi_{123}$ для тройных сплавов Na–K–Cs

<i>T, K</i>	По методике	
	[13]	[14]
773	0.09665	0.09645
900	0.04706	0.04222
1000	0.03562	0.03065
1073	0.03236	0.02631
1200	0.02046	0.01629

По найденным значениям функции $\Delta\Phi_{123}$ были рассчитаны коэффициенты активности компонентов тернарной натрий-калий-цезиевой системы при температурах 773, 900, 1000, 1073 и 1200 К

(см. табл. 4). Величины γ для каждого компонента исследуемого сплава, определенные по различным методикам, в основном согласуются между собой в пределах погрешности расчета. Последняя оценивается нами в $\pm(5-7)\%$.

Сравнение результатов расчета. Экспериментальные данные об активности компонентов тернарной натрий-калий-цезиевой системы в литературе отсутствуют. Лишь в [17] приводятся результаты расчета коэффициентов активности натрия, калия и цезия расплавленной эвтектики Na–K–Cs при температурах 200, 400, 800 и 1200 К. Они были получены на основании опытных данных об энтальпии образования для жидкого натрий-калий-цезиевого сплава эвтектического состава в температурном интервале 373–1272 К, также представленных в [17].

Расхождение между данными [17] и результатами нашего расчетно-теоретического исследования активности компонентов эвтектического сплава Na–K–Cs составляло около $\pm 3\%$ при 1200 К, увеличиваясь до $\pm 5\%$ при 800 К. Однако эти расхождения находились в пределах погрешности обоих расчетов.

Кроме того, чтобы дополнительно оценить надежность и точность полученных результатов, была применена следующая процедура. По значениям коэффициентов активности компонентов тройного сплава Na–K–Cs рассчитывалось ее давление насыщенных паров, которое сравнивалось в свою очередь с имеющимися опытными данными. Ранее такая методика использовалась в [17, 18] для расчета p_s-T_s -зависимости жидких систем рубидия с натрием и калием при высоких температурах.

Так как к настоящему времени имеются измерения давления насыщения тройной системы Na–K–Cs лишь одного состава [4, 5], то соответствующие вычисления проводились для эвтектического сплава с содержанием Na – 4.1, K – 22.1 и Cs – 73.8 мас. %. На рис. 3 приведены отклонения давления насыщенных паров натрий-калий-цезиевой эвтектики, рассчитанные с использованием метода Колера [13], Жарова и Морачевского [14] от экспериментальных данных [5]. Значения этих

Таблица 4. Коэффициенты активности компонентов тройных сплавов Na–K–Cs

<i>T, K</i>	По методике [13]			По методике [14]		
	γ_{Na}	γ_K	γ_{Cs}	γ_{Na}	γ_K	γ_{Cs}
773	1.3778	1.0533	1.0660	1.1490	1.1030	1.0843
900	1.3379	0.9896	1.0222	1.2195	1.0353	0.9988
1000	1.2669	0.9863	1.0173	1.1585	1.0079	1.0159
1073	1.2328	0.9885	1.0162	1.1347	1.0072	1.0132
1200	1.1571	0.9401	1.0155	1.1138	0.9901	1.0132

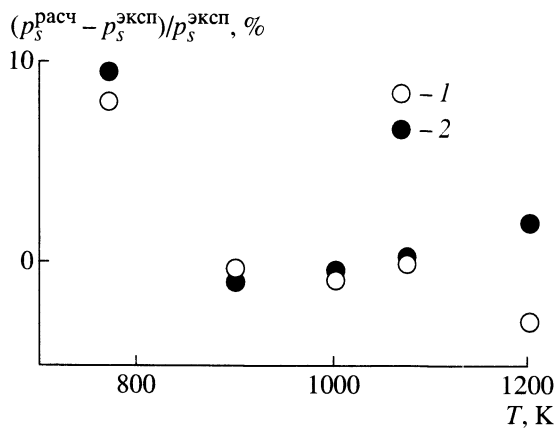


Рис. 3. Отклонения от результатов измерений [5] расчетных значений давления насыщенных паров эвтектического сплава Na–K–Cs: 1 – полученных с использованием методики [13]; 2 – [14].

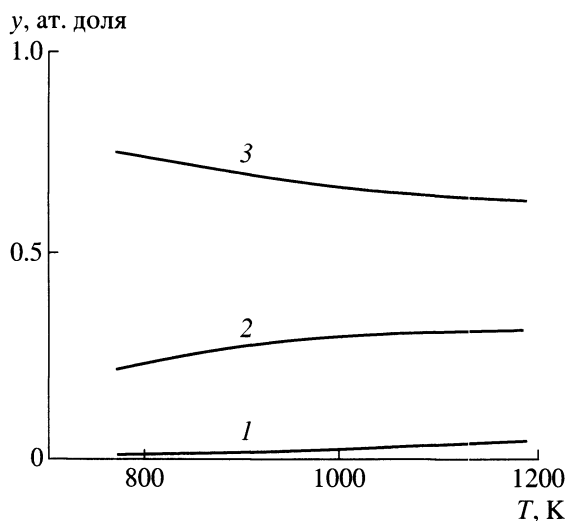


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации компонентов тройной системы Na–K–Cs в паровой фазе: 1 – натрий, 2 – калий, 3 – цезий.

отклонений не превышают доверительной погрешности измерений [5], что свидетельствует о надежности проведенных расчетов коэффициентов активности компонентов тернарной системы Na–K–Cs в широком температурном интервале.

Таблица 5. Концентрация компонентов тройной системы Na–K–Cs в паровой фазе

T, K	у, ат. доля		
	Na	K	Cs
773	0.0126	0.2242	0.7632
900	0.0233	0.2669	0.7099
1000	0.0315	0.2966	0.6719
1073	0.0383	0.3152	0.6465
1200	0.0515	0.3057	0.6428

Процедура определения p_s – T_s -зависимости многокомпонентных металлических расплавов по активностям их компонентов [18, 19] позволяет одновременно рассчитать концентрацию последней в паровой фазе. Величины этих концентраций для натрий-калий-цезиевой эвтектики при высоких температурах, найденные с использованием методики [13], представлены в табл. 5 и на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что характер температурной зависимости концентраций натрия, калия и цезия в паровой фазе тройной системы Na–K–Cs эвтектического состава аналогичен подобной для бинарных сплавов щелочных металлов [1–3, 7].

ВЫВОДЫ

Рассчитаны коэффициенты активности компонентов натрий-калий-цезиевой эвтектики при высоких температурах с использованием активностей компонентов двойных сплавов, составляющих треугольник фазовой диаграммы системы Na–K–Cs. Надежность этих расчетных данных оценена по результатам экспериментального исследования давления насыщенных паров натрий-калий-цезиевой системы эвтектического состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпильрайн Э.Э., Шкермонтов В.И., Сквородько С.Н., Мозговой А.Г. Активность компонентов бинарных сплавов щелочных металлов. Система Na–K // ТВТ. 2002. Т. 40. № 1. С. 39.
2. Шпильрайн Э.Э., Сквородько С.Н., Мозговой А.Г. Активность компонентов бинарных сплавов щелочных металлов. Система K–Cs // ТВТ. 2002. Т. 40. № 2. С. 220.
3. Шпильрайн Э.Э., Сквородько С.Н., Мозговой А.Г. Активность компонентов бинарных сплавов щелочных металлов. Система Na–Cs // ТВТ. 2002. Т. 40. № 2. С. 339.
4. Tepper F., King J., Greer J. Multicomponent Alkali-Metal Alloys. In: The Alkali Metals. Spec. Publ. № 22. London, UK: Chem. Soc., 1967. P. 23.
5. Шпильрайн Э.Э., Белова А.М., Шкермонтов В.И. и др. Экспериментальное исследование давления насыщенных паров жидких сплавов щелочных металлов при высоких температурах. Система Na–K–Cs // ТВТ. 2001. Т. 39. № 5. С. 838.
6. Мозговой А.Г., Сквородько С.Н., Рошупкин В.В. и др. Плотность и давление насыщенных паров жидкой натрий-калий-цезиевой эвтектики в широком интервале температур. В сб.: Теплоперенос и свойства жидких металлов. Т. 1. Тезисы докладов Российской межотраслевой конференции “Теплоперенос и свойства жидких металлов”. Обнинск, Калужская обл.: ФЭИ, 2002. С. 90.
7. Шпильрайн Э.Э., Сквородько С.Н., Мозговой А.Г. Активность компонентов бинарных сплавов щелочных металлов. Система Rb–Cs // ТВТ. 2002. Т. 40. № 3. С. 518.

8. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 431 с.
9. *Scatchard G.* Change of Volume on Mixing and the Equations for Non-Electrolyte Mixtures // *Trans. Faraday Soc.* 1937. V. 33. № 189. P. 160.
10. *Wohl K.* Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems // *Trans. AIChE.* 1946. V. 42. № 2. P. 215.
11. *Benedict M., Johnson C.A., Solomon E. et al.* Extractive and Azeotropic Distillation. II. Separation of Toluene from Paraffins by Azeotropic Distillation with Methanol // *Trans. AIChE.* 1945. V. 41. № 3. P. 371.
12. *Redlich O., Kister A.T.* Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions // *Ind. Engineering Chem.* 1948. V. 40. № 2. P. 345.
13. *Kohler F.* Zur Berechnung der Thermodynamischer Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // *Monatshefte Chem.* 1960. Bd. 91. № 4. S. 738.
14. *Жаров В.Т., Морачевский А.Г.* Расчет данных о равновесии жидкость–пар в тройных системах по данным о двойных. В сб.: Физико-химические свойства растворов. Л.: ЛГУ, 1964. С. 28.
15. *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 293 с.
16. *Мозговой А.Г., Рощупкин В.В., Сквородько С.Н., Чернов А.И.* Плотность жидкой натрий-калиевой эвтектики в широком интервале температур. В сб.: Тезисы докладов XXVI Сибирского теплофизического семинара. Новосибирск: Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 2002. С. 175.
17. *Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э.* Внутренне согласованное термодинамическое описание трехкомпонентных жидкометаллических систем при высоких температурах во всей области концентрационного треугольника // *ТВТ.* 2001. Т. 39. № 6. С. 904.
18. *Шпильрайн Э.Э., Сквородько С.Н., Майков И.Л., Мозговой А.Г.* Давление насыщенных паров жидких сплавов щелочных металлов при высоких температурах. Система Na–Rb // *ТВТ.* 2002. Т. 40. № 4. С. 575.
19. *Шпильрайн Э.Э., Сквородько С.Н., Майков И.Л., Мозговой А.Г.* Давление насыщенных паров жидких сплавов щелочных металлов при высоких температурах. Система K–Rb // *ТВТ.* 2002. Т. 40. № 4. С. 677.