

# LiF-KCl 熔盐溶液的 Monte Carlo 法 计算机模拟研究

## II. 熔体结构与物性的关系

徐 驰\* 江乃雄\*\* 陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所, 上海)

本文用 Monte Carlo 法对互易盐系 LiF-KCl 熔盐溶液的局部结构作了计算机模拟。计算了该熔盐溶液的总势能和势能分布。在 1200 K 模拟温度下, 该熔盐溶液中大部分离子组成各种形式的离子团。根据模拟的互易盐系熔盐溶液模型, 讨论了熔体局部结构和物性之间的关系。

在前文<sup>[1]</sup>已经报道 LiF-KCl 熔盐溶液的径向分布函数和热力学性质。本文继续报道 Monte Carlo 法计算机模拟结果, 通过 LiF-KCl 熔盐溶液总势能的计算和熔体局部结构的分析, 讨论了熔体局部结构和物性之间的关系。

### 总 势 能

为研究 KCl-LiF 熔盐溶液结构, 共模拟计算了温度相同而体积不同的 5 个  $V, T$  点。每个  $V, T$  点一般都进行了  $2-4 \times 10^5$  次 MC 运算。为便于与已发表的纯态 KCl, LiF 熔盐的计算机模拟结果作比较, LiF-KCl 熔盐溶液的模拟温度亦取 1200 K。全部运算中, 离子沿  $x, y, z$  方向最大的步长是  $\pm 0.5 \text{ \AA}$ 。详细算法见文献[1]。

5 个  $V, T$  点计算的总势能、总内能、维里值及压力等列于表 1。其中总内能为动能与势能  $\langle E \rangle$  之和:

$$U = (3/2)NKT + \langle E \rangle$$

压力  $P$  根据系统的维里值  $\langle \psi \rangle$  计算:

$$P = NKT/V - \langle \psi \rangle / 3V$$

而

$$H = U + PV$$

表 1 同时列出不同作用力对总势能的贡献,  $\langle E^C \rangle$ ,  $\langle E^R \rangle$  及  $\langle E^{DD} \rangle$  分别代表静电势, 近程排斥势及 Van der Waals 力引起的色散能。

由表 1 的  $P, V$  值可在  $P, V$  曲线上定出当  $P=0$  时 LiF-KCl 熔盐溶液的摩尔体积  $V$ 。同理, 亦可定出当  $P=0$  时各项热力学数据。当  $V=32.52 \text{ cm}^3/\text{mol}$  时, 其  $P$  接近 0。本文以此状态下模拟结果作为研究对象。

考察  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  诸离子在 LiF-KCl 熔盐溶液中的势能分布(图 1), 发现  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$  的平均势能较低, 而  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  的平均势能较高。可见在该熔盐溶液中,  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  处于较不稳定(或活跃)状态, 而半径较小的  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$  离子由于组成较紧凑的离子集团, 相对比较稳定。

1987 年 6 月 1 日收到。前一报见文献[1]。

\*\* 上海计算技术研究所。

表1 能量、压力计算结果\*

$V$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$P$ ( $10^3 \text{ bar}$ )	$U$	$\langle \psi \rangle$	$H$	$\langle E \rangle$	$\langle E^C \rangle$	$\langle E^R \rangle$	$\langle E^{DP} \rangle$
31.45	1.46	-789.5	31.9	-783.5	-819.4	-952.6	156.1	-23.0
32.52	-0.03	-787.9	60.9	-788.1	-817.8	-953.0	160.1	-24.6
35.18	-1.65	-786.3	94.2	-792.1	-816.2	-951.0	156.8	-22.0
35.31	-1.69	-786.1	96.0	-792.2	-816.0	-949.0	154.0	-21.1
38.25	-2.57	-784.2	119.5	-794.1	-814.1	-939.7	146.8	-20.9

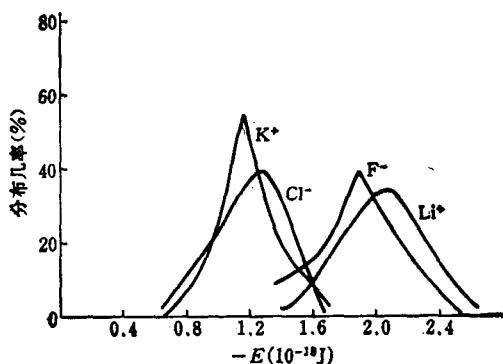
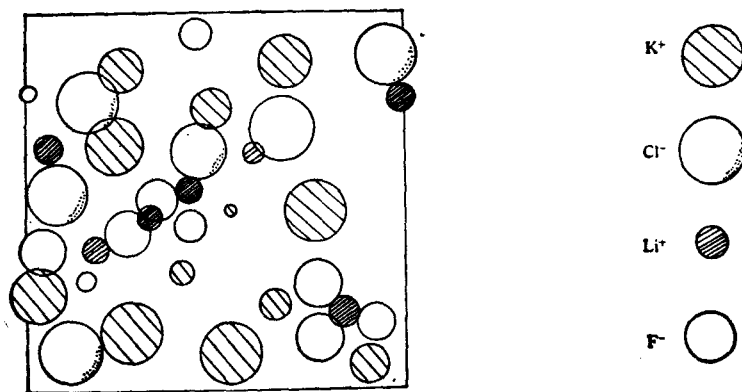
\* 能量单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

图1 各种离子的势能分布

## 熔体局部结构

考察大量的粒子瞬时排布图,  $\text{LiF-KCl}$  熔体的粒子排布十分复杂。既有  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  等呈游离态离子(未见  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$  等呈游离态离子), 又有  $\text{Li}_m\text{F}_n$ ,  $\text{K}_m\text{F}_n$ ,  $\text{Li}_m\text{Cl}_n$  及  $\text{K}_m\text{Cl}_n$  等两种离子组成的离子集团; 既有三种离子组成的配位离子, 又有数量不等的四种离子组成的配位离子。其形态有“团状”, 也有“链状”。各种“团状”离子集团通过“链状”离子集团又组成更为复杂的配位离子集团。这是一种宏观均匀分布, 微观不均匀分布的构型。

图2是模拟熔体的瞬时剖面图之一例。表明自由体积作不均匀分布, 空隙大小不等, 且

图2  $\text{LiF-KCl}$  熔盐溶液瞬时排布剖面一例

互相连成相通的“网络”。

如两离子之间距离小于它们的离子半径和,我们称该两离子为近邻。某一离子的所有近邻组成了以该离子为中心的离子团。表2列出单个的 $K^+$ ,  $Cl^-$  游离态离子及以 $K^+$ ,  $Cl^-$  为中心的 $KCl_mF_n$ ,  $K_mLi_nCl$  型离子团中 $K^+$ ,  $Cl^-$  的平均势能及组成比(由于该熔盐溶液中未见单个 $Li^+$ ,  $F^-$  离子,无法作类似比较)。可见,单个的 $K^+$  的平均势能高于在 $KCl_mF_n$  离子团中的 $K^+$  的平均势能,单个的 $Cl^-$  的平均势能一般也高于在 $K_mLi_nCl$  离子团中 $Cl^-$  的平均势能,即单个的 $K^+$ ,  $Cl^-$  离子趋于较不稳定状态,从而证实了在 $LiF-KCl$  熔盐溶液中存在着各种形式的离子团。从数量上看,这些离子团的数目比单个的 $K^+$  和 $Cl^-$  要多得多。因而,在1200 K 模拟温度下,该熔盐溶液中各个离子主要以离子团形式存在。当然,这些离子团的形式在热运动中也是在不断变化的。有关模拟温度对离子团形式的影响拟作进一步研究。

考察各种离子的近邻离子统计平均数(表3),发现 $K^+$  周围的 $Cl^-$  和 $F^-$  近邻数大致相

表2 离子团中 $K^+$ ,  $Cl^-$  的平均势能和所占比例

离子种类	离子团形式	平均势能 ( $10^{-18}J$ )	所占比例 (%)
$K^+$	$K^+$	-0.913	7.4
	$KF$	-1.077	20.4
	$KFCl$	-1.103	16.7
	$KCl$	-1.023	14.8
	$KCl_2$	-0.955	11.1
	$KClF_2$	-1.034	9.3
	$KCl_2F$	-1.136	9.3
	$KF_2$	-1.153	3.7
	$KF_3$	-1.106	3.7
	$K_2F$	-1.084	1.8
	$K_2Cl_3F_2$	-1.372	1.8
$Cl^-$	$Cl^-$	-1.023	5.1
	$KCl$	-1.044	20.5
	$LiKCl$	-1.271	20.5
	$LiCl$	-1.189	10.3
	$Li_2Cl$	-1.022	10.3
	$K_2Cl$	-1.102	7.7
	$Li_2KCl$	-1.219	7.7
	$K_3Cl$	-1.100	5.1
	$LiFCl$	-1.061	5.1
	$LiK_3Cl$	-1.317	2.6
	$LiK_2Cl$	-1.193	2.6
	$Li_3FCl$	-1.091	2.5

表3 各种离子的近邻离子平均数

离子	近 邻 离 子					
	$K^+$	$Cl^-$	$Li^+$	$F^-$	$Li^+/K^+$	$F^-/Cl^-$
$K^+$		1.48		1.54		1.04
$Cl^-$	1.35		1.54		1.14	
$Li^+$		1.35		1.93		1.42
$F^-$	1.07		1.89		1.76	

等,  $\text{Cl}^-$  周围的  $\text{K}^+$  和  $\text{Li}^+$  近邻数亦大致相同, 但  $\text{Li}^+$  周围的  $\text{F}^-$  近邻数明显多于  $\text{Cl}^-$  近邻数 ( $\text{F}^-/\text{Cl}^- = 1.42$ ),  $\text{F}^-$  周围的  $\text{Li}^+$  近邻数亦明显大于  $\text{K}^+$  近邻数 ( $\text{Li}^+/\text{K}^+ = 1.76$ ). 这与径向分布函数的结果是一致的. 离子半径较小的正离子  $\text{Li}^+$  ( $r = 0.816 \text{ \AA}$ ) 和离子半径较小的负离子  $\text{F}^-$  ( $r = 1.179 \text{ \AA}$ ) 比较容易相聚成较紧密的离子团, 即  $\text{Li}_m\text{F}_n$  型离子团数目多于其它类型的离子集团. 键角分布曲线(图 3)亦表明:  $\angle\text{KClK}$  的分布范围大, 而  $\angle\text{LiFLi}$  的分布范围较为集中, 这也说明  $\text{K}_m\text{Cl}_n$  型离子团相对  $\text{Li}_m\text{F}_n$  型离子团比较松散混乱.

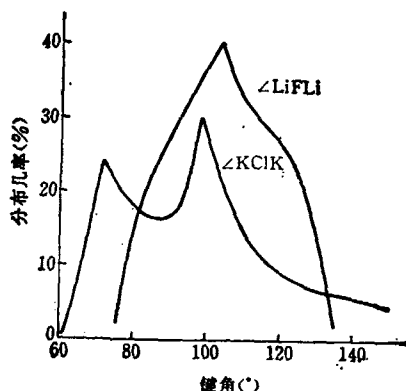


图 3 键角分布

## AB-CD 系熔体结构与物性的关系

根据  $\text{KCl-LiF}$  熔盐溶液 Monte Carlo 计算机模拟, 对  $\text{AB} + \text{CD} \rightleftharpoons \text{AD} + \text{CB}$  型互易盐系的熔体提出这样的结构模型: 小正离子和小负离子优先组成较紧凑的离子集团, 它们提供最低的静电位能, 此种排列在系统平衡后所作的构型分布统计中占优势, 而余下的较大正负离子(包括一部分小正负离子)则形成较为松散的离子集团. “团状”离子集团通过“链状”离子集团组成更为复杂的离子集团. 显然, “链”中离子比“团”中离子更不稳定, 由于离子的热运动, 一些“团”又和别的“团”通过新的“链”组成新的位移空间, 如此反复运动.

根据这样的 Monte Carlo 模型, 对  $\text{AB} + \text{CD} \rightleftharpoons \text{AD} + \text{CB}$  型互易盐系的一些物性规律作如下推断:

1. 由于静电引力较强的小离子间优先形成较紧密的离子团, 互易盐系的电导-组成曲线对线性加和律呈负偏差.

图 4 为若干互易盐系的电导-组成实验曲线, 系根据已发表的实验数据<sup>[2]</sup>由作者总结而成. 图 5 所示  $\text{LiF-KCl}$ ,  $\text{LiF-KBr}$  的电导-组成曲线系作者测定<sup>[3]</sup>. 由图 4, 图 5 可以看出, 所有实验结果均与推断相符.

2. 小离子集团和大离子集团的空间不匹配, 以及由于“链”上离子的热运动而易于形成微观缝隙, 互易盐系混合时的摩尔容积应增加, 膨胀系数亦应增加. 表面张力与微观缝隙形成有平行关系, 故表面张力-组成曲线应对线性加合律呈负偏差.

模拟计算表明:  $\text{KCl-LiF}$  的摩尔体积略有增加, 膨胀系数也大于纯态  $\text{KCl}$  或  $\text{LiF}$  熔盐(同一温度下比较), 实验测定的  $\text{KCl-LiF}$  的密度-组成曲线亦证实了这一点<sup>[2]</sup>. 图 6 表示若干互易盐系的摩尔体积-组成曲线, 图 7 表示若干互易盐系的表面张力-组成曲线, 都是根据已

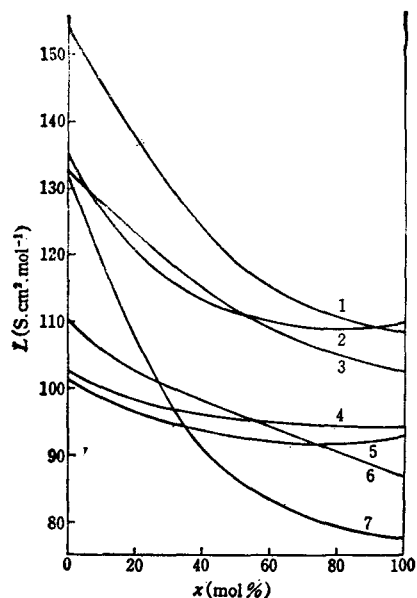
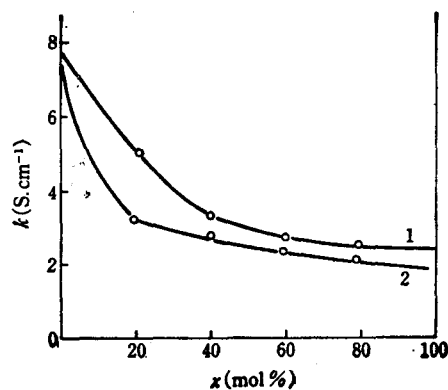


图4 若干互易盐系熔盐的摩尔电导-组成曲线

- 1—NaI-KCl(1070 K),  
 2—NaBr-KCl(1073 K),  
 3—NaCl-KBr(1073 K),  
 4—KBr-RbCl(1073 K),  
 5—KBr-CsCl(1073 K),  
 6—KCl-RbBr(1073 K),  
 7—NaCl-CsBr(1073 K)

图5 KCl-LiF 及 KBr-LiF 系比  
电导-组成曲线

- 1—LiF-KCl(1100 K),  
 2—LiF-KBr(1120 K)

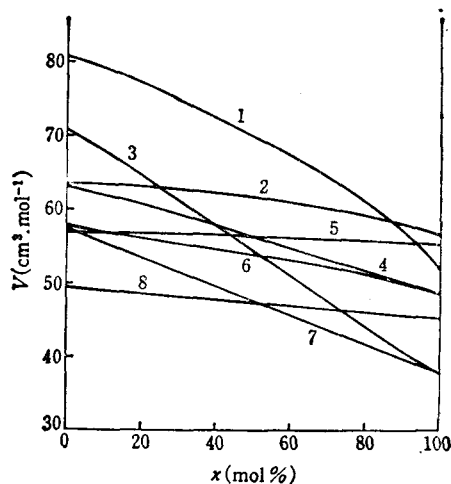


图6 若干互易盐系熔盐的摩尔容积-组成曲线

- 1—CsBr-KCl(1073 K),  
 2—CsCl-KBr(1073 K),  
 3—CsBr-NaCl(1073 K),  
 4—RbBr-KCl(1073 K),  
 5—KBr-RbCl(1073 K),  
 6—NaI-KCl(1070 K),  
 7—KBr-NaCl(1073 K),  
 8—KCl-NaBr(1073 K)

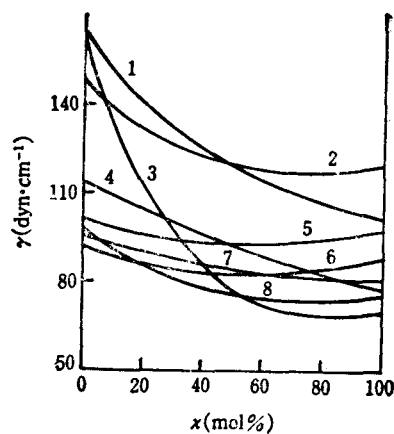


图7 若干互易盐系熔盐表面张力-组成曲线

- 1—AgCl-NaBr(1070 K),  
 2—AgBr-NaCl(1080 K),  
 3—NaCl-KI(1060 K),  
 4—NaCl-KBr(1090 K),  
 5—NaBr-KCl(1070 K),  
 6—RbCl-KBr(1070 K),  
 7—KCl-RbBr(1080 K),  
 8—KCl-NaI(1060 K)

知实验数据<sup>[2]</sup>由作者总结而成,可以看出所有实验结果都和我们的推断相符。另外,已知的互易盐系膨胀系数-组成曲线的偏差方向也和我们的推断一致。

本文系国家自然科学基金资助的课题。

### 参 考 文 献

- [1] 陈念贻,徐 驰,李通化,江乃雄,中国科学, B 辑, 1987, 21.
- [2] Janz, G. J.; Tomkins, R. R. T.; Allen, C. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1979, 8, 125.
- [3] 徐 驰,刘国梁,陈念贻,金属学报, 1984, 20, B320.

## Computerized Simulation Molten LiF-KCl Solution by Monte Carlo Method

### II. Relation of Structure to Thermodynamic Properties

Xu Chi\* Jiang Nai-Xiong Chen Nian-Yi  
(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai)

### Abstract

The local structure of molten LiF-KCl solution has been simulation by Monte Carlo method. The total potential energies of LiF-KCl melts have been calculated. By means of simulated model of the solution the relation of the structure to the thermodynamic properties of reciprocal molten salts has been discussed.