

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-

А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова

В рамках обобщённой модели «регулярных» ионных растворов описаны термодинамические свойства оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- . Выведены уравнения для активностей компонентов, функций смешения и избыточных функций расплавов. Определены значения энергетических параметров модели.

Ключевые слова: оксидно-фторидные расплавы, обобщённая модель «регулярных» ионных растворов, активности компонентов, функции смешения, избыточные функции.

Введение

Наиболее распространены два метода представления термодинамических функций конденсированных растворов: с помощью активностей и коэффициентов активностей (Льюис, 1907) и при помощи избыточных термодинамических функций (Скэтчард, 1931) [1]. В методе активностей химический потенциал компонента оксидно-фторидного расплава определяется уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i, \quad (1)$$

где $\mu_i^\circ(T)$ – химический потенциал (молярная свободная энергия Гиббса) чистого жидкого (переохлаждённого) i -го компонента (оксида или фторида) системы; a_i – термодинамическая активность компонента относительно данного стандартного состояния.

Методика проведения расчётов

В настоящей работе моделью раствора выбрана обобщённая теория «регулярных» ионных растворов [2]. Активности компонентов расплавов ионной системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- описываются формулами:

$$\begin{aligned} RT \ln a_{(\text{CaO})_{\text{ж}}} = & RT \ln x_1 y_1 + \xi \cdot x_2 y_2 \cdot \Delta G_{11}^{22} + \\ & + y_1 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\ & + y_2 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\ & + x_1 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\ & + x_2 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right]; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_{(\text{CaF}_2)_{\text{ж}}} = & RT \ln x_1 y_2^2 + \xi \cdot x_2 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{21} + \\ & + y_1 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\ & + y_2 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\ & + 2x_1 y_1^2 \cdot \left[(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\ & + 2x_2 y_2^2 \cdot \left[(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right]; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}} = & RT \ln x_2^2 y_1^3 + \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{12} + \\
 & + 2y_1 x_1^2 \cdot \left[(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\
 & + 2y_2 x_1^2 \cdot \left[(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\
 & + 3x_1 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\
 & + 3x_2 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right]; \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_{(\text{AlF}_3)_{\text{ж}}} = & RT \ln x_2 y_2^3 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{11}^{22} + \\
 & + y_1 x_1^2 \cdot \left[(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\
 & + y_2 x_1^2 \cdot \left[(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\
 & + 3x_1 y_1^2 \cdot \left[(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\
 & + 3x_2 y_1^2 \cdot \left[(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right], \quad (5)
 \end{aligned}$$

где x_1 – катионная доля кальция (Ca^{2+}); x_2 – катионная доля алюминия (Al^{3+}); y_1 – анионная доля кислорода (O^{2-}); y_2 – анионная доля фтора (F^-). В рамках данной модели предполагается, что структурными единицами раствора являются элементарные (атомные) катионы и анионы. Вещество $A_{v_{st}^+}^{(s)} B_{v_{st}^-}^{(t)}$ (далее для краткости st) – i -й компонент раствора, оно полностью диссоциировано на ионы по уравнению



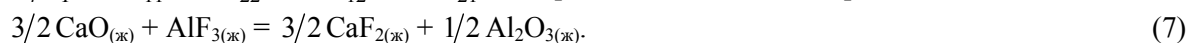
где v_{st}^+ и v_{st}^- – число катионов и анионов в молекуле оксида или фторида; α_{s+} и α_{t-} – валентности ионов. Ионные доли катионов и анионов рассчитываются по уравнениям:

$$x_s = \frac{\sum_{j=1}^l v_{sj}^+ \cdot n_{sj}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}; \quad y_t = \frac{\sum_{i=1}^k v_{it}^- \cdot n_{it}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}},$$

где n_{ij} – число молей вещества (ij) в растворе; k – общее число катионов; l – общее число анионов. Параметр ξ – отношение общего количества катионов к общему количеству анионов, то

$$\text{есть, } \xi = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}} = \frac{\sum_{j=1}^l \alpha_j^- \cdot y_j}{\sum_{i=1}^k \alpha_i^+ \cdot x_i} \quad [3]. \text{ Для рассматриваемой системы } \xi = \frac{2y_1 + y_2}{2x_1 + 3x_2}.$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12} - \text{энергия Гиббса обменной реакции}$$



Для её расчётов использовали термодинамические параметры, характеризующие процессы плавления оксидов и фторидов кальция и алюминия [4, 5], значения приведённого термодинамического потенциала $\Phi^\circ(T)$ и стандартных энтальпий веществ $\Delta_f H_0^\circ$ при абсолютном нуле [6].

Результаты расчётов составили $\Delta_r G_T^\circ = -(279 \pm 5) \cdot 10^3 + (23 \pm 3) \cdot T$, Дж [7]. Энергия Гиббса обменной реакции характеризует различие энергий связей катионов и анионов друг с другом. Зависимость этих энергий связей от состава раствора и температуры характеризуется значениями энергетических параметров $Q_{im}^{(j,k)}(T)$ и $Q_{(i,k)}^{j,n}(T)$. Оценка значений энергетических параметров проводилась путём обработки экспериментальных данных по диаграммам состояния [8–11] с учётом теплот и температур плавления оксидов и фторидов [4, 5] и стандартных энергий Гиббса

реакций образования алюминатов кальция из оксидов [12]. Значения параметров получились следующие:

$$Q_{12}^{(1,1)} = -5,3 \cdot 10^7 + 136\,800 T - 130,18 T^2 + 0,055 T^3 - 8,8 \cdot 10^{-6} T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(1,2)} = 2,27 \cdot 10^7 - 33\,800 T + 20,37 T^2 - 0,006 T^3 + 7,85 \cdot 10^{-7} T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(1,3)} = -7,2 \cdot 10^7 + 97\,000 T - 42,20 T^2 + 0,004 T^3 + 1,2 \cdot 10^{-6} T^4, \text{ Дж/моль} - \text{энергетические пара-}$$

метры теории, характеризующие концентрационную и температурную зависимости функции смешения жидких оксидов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [13].

$$Q_{12}^{(2,1)} = 157\,800 + 140,8 T, \text{ Дж/моль}; \quad Q_{12}^{(2,2)} = -18\,700 + 16,5 T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(2,3)} = 15\,500 + 57,7 T, \text{ Дж/моль} - \text{энергетические параметры расплавов системы } \text{AlF}_3\text{-CaF}_2.$$

$$Q_{(1,1)}^{12} = -5\,361\,700 + 3998 T - 0,598 T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(1,2)}^{12} = 10\,489\,900 - 13971 T - 4,612 T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(1,3)}^{12} = 7\,769\,300 - 3977 T - 0,226 T^2, \text{ Дж/моль} - \text{характеристики системы } \text{CaO-CaF}_2.$$

$$Q_{(2,1)}^{12} = 424\,400 - 287,11 T, \text{ Дж/моль}; \quad Q_{(2,2)}^{12} = 682\,100 - 573,79 T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(2,3)}^{12} = -962\,100 + 510,48 T, \text{ Дж/моль} - \text{характеристики системы } \text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3. \text{ Полученные вы-}$$

ражения применимы к интервалу температур 1500–2000 °C.

Используя регрессионные уравнения температурных зависимостей энергетических параметров бинарных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F[–], выражения для энергии Гиббса обменной реакции, по уравнениям (2)–(5) можно рассчитать активности компонентов, а далее – функции смешения жидкого раствора.

Молярные функции смешения G_m^M , H_m^M , S_m^M характеризуют изменение этих функций по сравнению с их значениями в стандартном состоянии [1]. Для оксидно-фторидных расплавов в качестве стандартного состояния выбраны чистые жидкие (переохлаждённые) компоненты. Тогда изменение энергии Гиббса при образовании одного моля реального раствора определяется соотношением

$$G_m^M = G_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^\circ = RT \sum_{i=1}^k N_i \ln a_i = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \Delta \mu_i, \quad (8)$$

где N_i – молярная доля компонента (оксида, фторида) в растворе; a_i – его термодинамическая активность; $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^\circ$ – относительный химический потенциал компонента. Аналогично определяются молярные изменения энтальпии и энтропии раствора

$$H_m^M = H_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot H_i^\circ; \quad S_m^M = S_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot S_i^\circ. \quad (9)$$

Последние удобно рассчитывать через энергию Гиббса G_m^M по уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}; \quad S_m^M = - \left(\frac{\partial G_m^M}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (10)$$

Избыточные термодинамические функции (обозначают верхним индексом E , от латинского *excessive*) представляют собой избыток (положительный или отрицательный) данного термодинамического свойства одного моля раствора над тем же свойством гипотетического идеального (совершенного) раствора сравнения, составленного из тех же компонентов [1]. Поэтому численные значения избыточных функций зависят от выбора гипотетического раствора. Применительно к исследуемым оксидно-фторидным расплавам такой гипотетической моделью взята теория совершенных ионных растворов, разработанная М.И. Тёмкиным [14]. Такой раствор состоит только из заряженных частиц – атомных ионов. Он образуется без теплового эффекта, без изменения

объёма, а энтропия смешения определяется произведением числа перестановок катионов между собой и анионов также между собой [15].

Химический потенциал компонента (st) совершенного ионного раствора

$$\mu_{st}^{\text{сов}} = \mu_{st}^{\circ} + RT \ln x_s^{v_{st}^{+}} \cdot y_t^{v_{st}^{-}}. \quad (11)$$

Тогда избыточный химический потенциал оксида или фторида исследуемой системы:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{\text{сов}} = RT \left(\ln a_i - \ln x_s^{v_{st}^{+}} \cdot y_t^{v_{st}^{-}} \right). \quad (12)$$

Избыточная энергия Гиббса расплава:

$$G^E = G_m - G_m^{\text{сов}} = G_m^M - G_m^{M, \text{сов}} = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^E. \quad (13)$$

Для избыточной энтальпии раствора имеем:

$$H^E = H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}. \quad (14)$$

Избыточная энтропия смешения:

$$S^E = S_m - S_m^{\text{сов}} = \frac{H^E - G^E}{T} = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (15)$$

Результаты расчётов избыточных функций расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1500–1800 °С приведены в работе [13].

Заключение

Для описания термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^{-} предложена обобщённая теория «регулярных» ионных растворов. Получены уравнения для активностей компонентов, функций смешения и избыточных функций растворов. Определены параметры модели, позволяющие описывать расплавы в интервале температур 1500–2000 °С.

Литература

1. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств растворов: учеб. пособие / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Челяб. гос. ун-т. – 1997. – 74 с.
2. Тюрин, А.Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов / А.Г. Тюрин // Металлы. – 1993. – № 2. – С. 48–56.
3. Кожеуров, В.А. Химические потенциалы компонентов в ионных растворах с произвольным числом катионов и анионов / В.А. Кожеуров, В.И. Антоненко // ЖФХ. – 1969. – Т. 43, № 11. – С. 2854–2859.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 1. – 472 с.
5. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 688 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 2. – 400 с.
7. Тюрин, А.Г. Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / А.Г. Тюрин, А.В. Норкин // Труды 6 Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов»: тез. докл. – Курган: КГУ, 2002. – С. 34.
8. Жмойдин, Г.И. Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / Г.И. Жмойдин, А.К. Чаттерджи. – М.: Металлургия, 1986. – 296 с.
9. Диаграммы состояния силикатных систем: справ. / под. ред. Н.А. Торопова. – Л.: Наука, 1965. – Вып. 2. – 372 с.
10. Бережной, А.С. Диаграмма состояния многокомпонентных окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.

11. Диаграммы плавкости солевых систем: справ. / под ред. В.И. Посыпайло. – М.: Металлургия, 1979. – Ч. 3. – 307 с.
12. Шульц, М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов алюминатов кальция / М.М. Шульц, С.И. Шорников // Доклады Академии Наук. – 1995. – Т. 340, № 3. – С. 350–352.
13. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств известково-глиноземистых расплавов / А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 7. – № 1 (260). – С. 29–34.
14. Тёмкин, М.И. Смеси расплавленных солей как ионные растворы / М.И. Тёмкин // ЖФХ. – 1946. – Вып. 1. – № 20. – С. 446–454.
15. Антоненко, В.И. Термодинамика металлургических шлаков: учеб. пособие / В.И. Антоненко. – Челябинск: Челяб. гос. техн. ун-т, – 1993. – 84 с.

Поступила в редакцию 16 ноября 2012 г.

TO THERMODYNAMICS OXIDE-FLUORIDE MELTS SYSTEM Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-

As part of a generalized model of «regular» ionic solutions describes the thermodynamic properties of oxide-fluoride melts of Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- . The equations for the activities of the components, functions, mixing and excess functions melts. The values of the energy parameters of the model.

Keywords: oxide-fluoride melts, generalized model of “regular” ionic solutions, active ingredients, mixing function, redundant function.

Tyurin Aleksandr Georgievich – Dr. Sc. (Chemistry), Head of Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Тюрин Александр Георгиевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: tag@csu.ru

Pratskova Svetlana Evgenyevna – Postgraduate Student, assistant, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Працкова Светлана Евгеньевна – аспирант, ассистент, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: se_pratskova@mail.ru