

Мальцев Василий Терентьевич

Mal'cev Vasiliy Terent'evich

Профессор/professor

Ростовский государственный строительный университет

RGSU, city Rostov-on-Don.

Мальцев Николай Васильевич

Mal'cev Nikolay Vasil' evich

Доцент/docent

Ростовский государственный строительный университет

RGSU, city Rostov-on-Don.

Власенко Ирина Викторовна

Vlasenko Irina Victorovna

Ассистент/assistant

Ростовский государственный строительный университет

RGSU, city Rostov-on-Don.

E-mail: 7ta7ta@mail.ru

Априорная оценка термодинамических функций образования силикатных минералов и их кристаллогидратов

A priory mark thermodynamic function formation silicate, other oxide minerals and their crystal hydrate

Аннотация: Процессы, связанные с получением различного назначения силикатных материалов всегда сопровождается энергетическим обменом между взаимодействующими фазами. Их термодинамический анализ не всегда возможен ввиду отсутствия соответствующего справочного материала. В работе предлагается априорная оценка термодинамических функций образования силикатных, а так же других оксидных минералов, и их кристаллогидратов.

The Abstract: The process which connected with obtaining different functions silicate minerals always accompanied by energy exchange between interacting phases. Their thermodynamic analysis not always couldn't be necessary help materials. In this study you can see a priory mark thermodynamic function formation silicate, other oxide minerals and their crystal hydrate.

Ключевые слова: Силикаты, термодинамика, функции, образование, теплоемкость

Key words: Silicates, thermodynamic, function, formation, thermal capacity.

Физико-химический анализ многих процессов, связанных с получением силикатных

материалов, в том числе керамик различного назначения, тепловые расчеты теплообменных агрегатов, включая обжиговые печи, в той или иной степени связаны с количественной оценкой энергетических эффектов протекающих в них химических реакций. Такая оценка возможна, если известны термодинамические функции образования (ΔH , ΔS , S) соединений, участвующих в них, и их зависимости от температуры.

Согласно известному закону Гесса, изменение обобщенной термодинамической функции Z_{xp} при протекании химической реакции при фиксированной температуре равно разности термодинамических функций образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнении реакции

Так, например, для реакции



(где A, B — исходные вещества C и D — продукты реакции; a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты)

$$Z_{xp} = (c Z_{C+} + d Z_{D}) - (a Z_A + b Z_B).$$

Зависимости $Z_{xp} = f(T)$ определяются известными уравнениями

$$\Delta H_{m,x,p} = \Delta H_{298,x,p}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT ;$$

$$\Delta S_{m,x,p} = \Delta S_{298,x,p}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} ;$$

$$\Delta H_{m,x,p} = \Delta H_{298,x,p}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT ,$$

где ΔC_p — разность сумм теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом коэффициентов, стоящих в уравнении реакции.

Теплоемкость твердых индивидуальных веществ в зависимости от температуры обычно описывается степенными рядами

$$C_p = a + bT + c/T^2 \text{ или}$$

$$C_p = a + bT + c/T^2 + dT^3$$

Справочные данные [1, 3, 5, 6] по термодинамическим функциям образования и температурной зависимости $C_p = f(T)$ носят ограниченный характер и обычно относятся к простым по составу минералам. В связи с этим значительное развитие получили различные методы сравнительного расчета [4, 6, 8] термодинамических функций одних веществ и реакций по экспериментальным данным, относящихся к другим веществам и реакциям.

Практически все они основаны на закономерной аналогии термодинамических свойств соединений, близких по химическому составу и строению, или связаны между собой с определенным положением в периодической системе, входящих в них элементов.

Однако в химии силикатов, большое количество соединений, включая и кристаллогид-

раты, не имеет или ограниченно имеет аналоги по составу и строению. Из-за отсутствия достаточного количества справочного материала фактически невозможно оценить их термодинамические функции образования по известным аддитивным схемам и, как следствие, провести соответствующие термодинамические расчеты по химическим реакциям с их участием.

Следовательно, изыскание априорных методов расчета термодинамических функций образования таких соединений является довольно актуальной задачей.

Рассмотрим последовательно термодинамику химического взаимодействия в двойных, тройных оксидных системах при стандартных условиях и в зависимости от температуры.

Изменение стандартных термодинамических функций образования ($Z^0_{(1-x)A \cdot xB}$) двойных и более сложных соединений можно рассматривать как состоящее из двух составляющих: 1 — «аддитивной», являющейся алгебраической суммой термодинамических свойств компонентов и 2 — «избыточной», определяющей энергетику взаимодействия оксидов с образованием рассматриваемого соединения. Для соединения $(1-x)A \cdot xB$ образующегося по реакции

$(1-x)A + xB = (1-x)A \cdot xB + Z^0_{x.p.}$, где А и В — исходные оксиды; x — мольная доля одного из них,

$$Z^0_{(1-x)A \cdot xB} = (1-x)Z^0_A + xZ^0_B + Z^0_{x.p.}$$

Учитывая, что термодинамические свойства оксидов хорошо изучены и широко представлены в справочной литературе, задачу сводим к нахождению $Z^0_{x.p.}$, т.е. к нахождению термодинамических функций образования соединений из компонентов в частности, оксидов.

Как было отмечено [9] энергетическую структуру сложного минерала можно интерпретировать как кристаллическую решетку более простого минерала с конденсацией в ней одного из оксидов. Взаимная конденсация основных и кислых оксидов, как имеющих положительное сродство ($\Delta G_{x.p.} < 0$), всегда связана с процессом деполимеризации и перераспределением химических связей. Поскольку взаимное химическое сродство имеется при любых соотношениях исходных компонентов, следует ожидать, что в первом приближении $Z^0_{x.p.}$ должна быть непрерывной функцией состава, при выражении последнего в мольных долях. Следует признать, что в двойных, тройных системах с химическим взаимодействием возможно образование бесконечного числа соединений, из которых в силу геометрических, структурных и иных факторов стабильными являются только дискретные.

Максимальное химическое сродство можно наблюдать при полном взаимном насыщении химических связей, т.е. в соединениях островного характера, построенных из ионов: BO_3^- , SiO_4^-4 , PO_4^-3 , CrO_4^-2 и т.д., связанных между собой ионами металлов, например, в орто — силикатах, - фосфатах.

Таблица 1

ΔH^0_{298} , ΔG^0_{298} образования некоторых двойных соединений из оксидов

Состав соединения	$-\Delta H^0_{298}$, кДЖ/моль	$-\Delta G^0_{298}$, кДЖ/моль	Литература
$0,33K_2O \cdot 0,67B_2O_3 (K_2O \cdot 2B_2O_3)$	1211,0	135,56	[5]
$0,25K_2O \cdot 0,75B_2O_3 (K_2O \cdot 3B_2O_3)$	113,6	112,93	-
$0,2K_2O \cdot 0,8B_2O_3 (K_2O \cdot 4B_2O_3)$	98,16	97,15	-
$0,5CaO \cdot 0,5SiO_2 (\beta - CaO \cdot SiO_2)$	44,56	43,1	
$0,5CaO \cdot 0,5SiO_2 (\alpha - CaO \cdot SiO_2)$	43,93	44,77	[7]

$0,67CaO \cdot 0,33SiO_2 (\beta - CaO \cdot SiO_2)$	39,87	43,93	-
$0,67CaO \cdot 0,33SiO_2 (\gamma - CaO \cdot SiO_2)$	41,3	45,3	-
$0,75CaO \cdot 0,25SiO_2 (3CaO \cdot SiO_2)$	33,85	28,66	-

Анализ справочных данных (табл. 1) в целом подтверждает вышесказанное, а также и то, что основной вклад значения ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 вносит химическое средство, а не структурный факт. Отличие этих функций для различных кристаллических модификаций одних и тех же соединений составляет менее 3%. При выражении составов соединений в мольных долях изменение ΔS_{298}^0 при реакциях их образования из оксидов, включая процессы гидратации, мало зависит от их соотношения (табл. 2), по крайней мере, в области умеренных температурах следовательно, ΔH_m , ΔG_m — образования соединений в зависимости от мольных долей их компонентов можно описать уравнениями, отличающимися значением только одного из слагаемых, равного $T\Delta S_m$ практически мало зависящего от состава, т.е. уравнением одного вида.

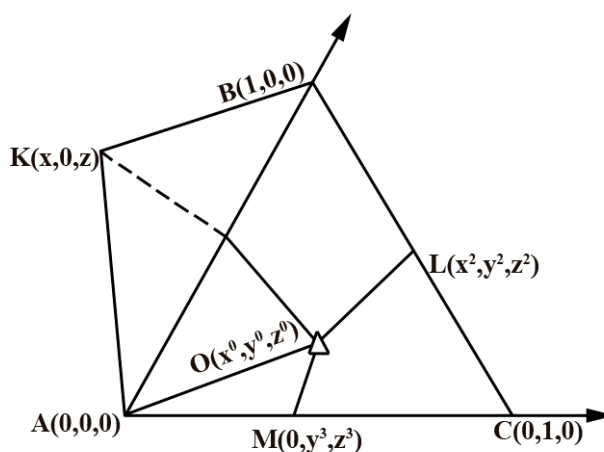
ΔS_{298}^0 -образование соединений из оксидов

Состав соединения	$-\Delta S_{298}^0$, Дж/моль·град
$0,67CaO \cdot 0,33SiO_2 (\beta - 2CaO \cdot SiO_2)$	126,86
$0,75CaO \cdot 0,25SiO_2 (3CaO \cdot SiO_2)$	126,94
$0,6CaO \cdot 0,4SiO_2 (3CaO \cdot 2SiO_2)$	128,62
$0,2CaO \cdot 0,6H_2O \cdot 0,2P_2O_5 [Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$	160,31
$0,25CaO \cdot 0,5H_2O \cdot 0,25P_2O_5 [Ca(H_2PO_4)_2]$	159,14
$0,33CaO \cdot 0,5H_2O \cdot 0,17P_2O_5 [CaHPO_4 \cdot 2H_2O]$	161,28
$0,5CaO \cdot 0,25H_2O \cdot 0,25P_2O_5 [CaHPO_4]$	159,56

В двойной системе А — В (см. рисунок) с соединением К — соответствующей составу $(1-x)A \cdot xB$ и характеризующейся максимальным значением химического средства компонентов (Z_1), изменение $z = f(x)$ можно описать уравнениями двух

$$\text{прямых } Z(x) = \frac{Z_1}{x_1} \text{ и } Z = Z_1 \frac{1-x}{1-x_1}$$

Таким образом, для расчета ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 — образования соединений с любым соотношением компонентов требуются данные по одному любого состава.



Из сравнительного анализа (табл. 3) справочных и расчетных данных по термодинамическим функциям образования соединений из простых веществ можно сделать вывод о правомочности такого подхода. Расхождения составляют менее 1%, что значительно меньше, чем экспериментальные данные различных авторов по одним и тем же соединениям.

В приложении в тройной системе ABC (см. рисунок), где K, L, M соответствуют составам двойных соединений с максимальными взаимно насыщенными связями между компонентами изменение Z — образования тройных соединений можно задать уравнениями шести плоскостей, пересекающихся в точке O(x₀, y₀, z₀). Координаты точки O в мольных долях вероятнее всего будут определяться численными значениями Z — образований двойных соединений:

$$x_0 = \frac{Z_3}{\sum Z_i}; \quad y_0 = \frac{Z_1}{\sum Z_i}; \quad 1 - (x_0 + y_0) = \frac{Z_2}{\sum Z_i},$$

где $\sum Z_i$ — сумма Z_i — образования двойных соединений с максимальным взаимным насыщением компонентами химических связей.

Таблица 3

Справочные и расчетные данные по стандартным термодинамическим функциям образования некоторых соединений

Соединения	-ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль [1]	-ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль расчет	-ΔG ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль [1]	-ΔG ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль расчет
K ₂ O · 2B ₂ O ₃	3221,26	-	-	-
K ₂ O · 3B ₂ O ₃	4634,45	4643,4	4353,56	4355,54
K ₂ O · 4B ₂ O ₃	5945,13	5950,9	5582,79	5577,79
P _b O · B ₂ O ₃	1556,45	-	1450,29	-
P _b O · 2B ₂ O ₃	2857,67	2857,25	2667,17	2667,55
P _b O · 3B ₂ O ₃	4196,55	4142,16	3921,17	3869,17
CaO · SiO ₂	1584,16	-	1498,71	-
3CaO · 2SiO ₂	3824,26	3826,9	3615,48	3619,16
2CaO · SiO ₂	2253,08	2236,89	2146,39	2130,7
3CaO · SiO ₂	2879,01	2890,64	2733,83	2735,08

Уравнения плоскостей можно записать в следующем виде:

$$\text{AKO} - \begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ x_1 & 0 & z_1 & 1 \\ x_0 & y_0 & z_0 & 1 \end{vmatrix} = 0; \quad \text{KBO} - \begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ x_1 & 0 & z_1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ x_0 & y_0 & z_0 & 1 \end{vmatrix} = 0; \quad \text{BOO} - \begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ x_2 & y_2 & z_2 & 1 \\ x_0 & y_0 & z_0 & 1 \end{vmatrix} = 0;$$

$$\text{LCO} - \begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ x_2 & y_2 & z_2 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ x_0 & y_0 & z_0 & 1 \end{vmatrix} = 0; \quad \text{CMO} - \begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & y_3 & z_3 & 1 \\ x_0 & y_0 & z_0 & 1 \end{vmatrix} = 0; \quad \text{MAO} - \begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ 1 & y_3 & z_3 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ x_0 & y_0 & z_0 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Таким образом, для расчета ΔH^0_{298} - или ΔG^0_{298} — образований тройных соединений из компонентов любого состава требуются знания этих функций одного из них.

В табл. 4 проведено сопоставление справочных и расчетных данных ΔH^0_{298} образования некоторых силикатов, алюминатов, их кристаллогидратов из простых веществ. Как следует из табличных данных, относительное расхождение в редких случаях составляет более 1%.

Реальные процессы протекают при температурах, как правило, отличных от стандартной. Расчет термодинамических функций при этих условиях предполагает знание $C_p = f(m)$ всех участников реакций. Справочные данные по таким зависимостям так же носят ограниченный характер.

Таблица 4

Соединения	Минералы	$-\Delta H^0_{298}$ кДЖ/моль (справочн.)	Лит- ра	$-\Delta G^0_{298}$, кДЖ/моль (расчетн.)	Относительное рас- хождение, %
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Анортит	4146,46	[9]	-	-
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Геленит	3920,41	-	3979,66	1,04
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Кристалл	5451,75	-	5437,65	0,26
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Гайландит	7648,95	-	7609,99	0,83
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Нефелин	4107,85	-	-	-
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Жадеит	5872,66	-	5983,12	1,9
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Альбит	7595,63	-	7702,74	1,4
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Диопсид	3103,69	-	-	-
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Монгечеллит	2212,08	-	2170,95	1,65
$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Акроманит	3775,22	-	3779,53	0,11
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Кристаллогидр	4510,35	[7]	4519,47	0,17
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	5560,54	-	-	-
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	8018,22	-	7979,73	0,47
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	2651,82	-	-	-
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	2951,8	[5]	2980,43	0,93
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	3561,0	-	3553,43	0,21
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	4443,41	-	4411,94	0,71
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	4546,33	-	4567,76	0,47

Поэтому необходима априорная оценка этих величин.

Известно, что зависимость молярной теплоемкости соединения от температуры обычно описывается степенными рядами $C_p = a + bT + cT^2$ или $C_p = a + bT + cT^2$.

Основной вклад в значения теплоемкостей минералов, вероятно, вносят прежде всего валентные и деформационные колебания атомов в анионной подрешетке, лежащие в инфракрасной области, и колебания катионов, лежащие в более длинноволновой части спектра. ИК — спектры практически всех силикатов алюмосиликатов, боратов, фосфатов их кристаллогидратов характеризуются одинаковым набором фундаментальных полос поглощения полиэдров — $[\text{ЭO}_4]$, $[\text{ЭO}_3]$ с некоторым расщеплением, зависящим от соотношения основного и кислого оксидов в соединениях [2].

Можно полагать, что теплоемкость минералов и их кристаллогидратов, в первом приближении, будет аддитивной функцией теплоемкостей и мольных долей образующих их ок-

сидов. Это означает, что при умеренных температурах значения констант a , b , c в $C_p=f(T)$ соединений с любым соотношением компонентов также будут аддитивными функциями мольных долей оксидов. Сопоставление справочных и расчетных значений теплоемкостей (табл. 5) говорит о правомочности такого подхода. Расхождение, например, для силикатов натрия в температурном интервале 298-800К составляет не более 2Дж/град моль.

Таблица

5

Справочные [3] и расчетные значения $C_p = 1(\tau)$ силикатов натрия

Соединения	C_p , Дж/град·моль	Температура, К			
		298	400	600	800
0,5Na ₂ O · 0,5SiO ₂ (Na ₂ O · SiO ₂)	C_p , (справочн.)	55,9	65,06	73,67	79,15
	C_p , (расчетн.)	57,2	64,15	71,8	78,18
0,33Na ₂ O · 0,67SiO ₂ (Na ₂ O · 2SiO ₂)	C_p , (справочн.)	52,2	62,0	72,0	78,4
	C_p , (расчетн.)	53,7	60,58	69,29	76,3

Представленные методы позволяют априори на основе имеющегося справочного материала оценивать термодинамические функции образования многих сложных по составу соединений и проводить термодинамический анализ процессов с их участием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкин В.И. и др. Термодинамика силикатов. — М.: Госстройиздат, 1962. - 266 с.
2. Власов А.Г., Флоринская В.А. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. — Л. Химия, 1972. - 303с.
3. Горюновский И.Т. и др. Краткий справочник по химии. — Киев: Наукова думка, 1974. - 984с.
4. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. — М.: Наука, 1965. — 403 с.
5. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. - 470с.
6. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1975. - 535с.
7. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. —М. Высш. школа, 1966. — 462с.
8. Кутолин С.А. Аддитивная схема расчета стандартных теплот образования минералов класса силикатов //Изв. Сибир. отд. АН СССР. Химия, 1965. - С. 141-143.
9. Кутолин С.А., Смирнова Е.Г. Физико-химический смысл инкрементов в методах сравнительного расчета и их применения к анализу свойств соединений редкоземельных элементов // Физическая химия. — 1977. — Т. 51. — №10. — С. 2571-2575.

10. *Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В.* Основы теории процессов магнетизма и метафоризма. — М.: Наука, 1961. -209с.