

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

А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова

В рамках обобщённой модели «регулярных» ионных растворов описаны термодинамические свойства оксидно-фторидных расплавов системы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ . 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  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  описываются формулами:

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

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

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_{(Al_2O_3)_{ж}} &= RT \ln x_2^2 y_1^3 + \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{12} + \\
 &+ 2y_1 x_1^2 \cdot \left[ (1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\
 &+ 2y_2 x_1^2 \cdot \left[ (1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\
 &+ 3x_1 y_2^2 \cdot \left[ 2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\
 &+ 3x_2 y_2^2 \cdot \left[ 2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right]; \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_{(AlF_3)_{ж}} &= RT \ln x_2 y_2^3 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{11}^{22} + \\
 &+ y_1 x_1^2 \cdot \left[ (1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\
 &+ y_2 x_1^2 \cdot \left[ (1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\
 &+ 3x_1 y_1^2 \cdot \left[ (1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\
 &+ 3x_2 y_1^2 \cdot \left[ (1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right], \quad (5)
 \end{aligned}$$

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;  $\alpha_{s^+}$  и  $\alpha_{t^-}$  – 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  $\xi$  – отношение общего количества катионов к общему количеству анионов, то

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

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12} - \text{энергия Гиббса обменной реакции} \\
 3/2 CaO_{(ж)} + AlF_{3(ж)} = 3/2 CaF_{2(ж)} + 1/2 Al_2O_{3(ж)}. \quad (7)$$

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 °С.

Используя регрессионные уравнения температурных зависимостей энергетических параметров бинарных расплавов системы  $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ , 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

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

Тогда избыточный химический потенциал оксида или фторида исследуемой системы:

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

Избыточная энергия Гиббса расплава:

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

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:

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

Результаты расчётов избыточных функций расплавов системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 1500–1800 °C приведены в работе [13].

### Заключение

Для описания термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов системы Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> // O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup> 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 °C.

### 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 CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaF<sub>2</sub> / 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 CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaF<sub>2</sub> / Г.И. Жмойдин, А.К. Чатгерджи. – М.: Metallurgia, 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 $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$

As part of a generalized model of «regular» ionic solutions describes the thermodynamic properties of oxide-fluoride melts of  $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ . 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