

С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин

МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАЗИБИНАРОВ СИСТЕМЫ Na^+ , $\text{Ca}^{2+} // \text{O}^{2-}$, F

(Челябинский государственный университет)

e-mail: se_pratskova@mail.ru, tag@csu.ru

Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий системы Na^+ , $\text{Ca}^{2+} // \text{O}^{2-}$, F в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов. Выведены уравнения для активностей компонентов системы. Рассчитана стандартная энергия Гиббса обменной реакции. Определены значения энергетических параметров модели, построены диаграммы состояния двойных систем.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, фазовые диаграммы, система Na^+ , $\text{Ca}^{2+} // \text{O}^{2-}$, F

ВВЕДЕНИЕ

Компоненты оксидно-фторидной системы Na^+ , $\text{Ca}^{2+} // \text{O}^{2-}$, F входят в состав различного вида стекол [1]. Данная система характеризуется наличием пяти устойчивых квазибинаров: $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$, $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$, $\text{NaF} - \text{CaF}_2$, $\text{CaO} - \text{NaF}$. Система $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ имеет значение в качественной металлургии. При моделировании термодинамических свойств данной системы использовались модели молекулярных, субрегулярных и совершенных ионных растворов [2]. При этом значения энтропии оказывались всегда завышенными. Фазовые диаграммы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$, $\text{CaO} - \text{NaF}$ экспериментально не изучались ввиду летучести компонентов этих систем. Таким образом, целью работы являлось изучение системы Na^+ , $\text{Ca}^{2+} // \text{O}^{2-}$, F с помощью термодинамического моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование проводилось в рамках обобщенной модели «регулярных» ионных растворов [3, 4]. Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ является четверной системой с двумя катионами (Na^+ , Ca^{2+}) и двумя анионами (O^{2-} , F).

Активности компонентов в рамках обобщенной модели «регулярных» ионных растворов описывали формулами:

$$RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}(\text{ж})} = RT \ln x_1^2 y_1 + \xi \cdot x_2 y_2 \cdot \Delta G_{11}^{22} +$$

$$+ 2 \cdot y_1 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] +$$

$$+ 2 \cdot y_2 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] +$$

$$+ x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{(1,1)} + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{(1,2)} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{(1,3)}] +$$

$$+ x_2 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{(1,2)} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{(1,2)} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{(1,2)}]. \quad (1)$$

$$RT \ln a_{\text{NaF}(\text{ж})} = RT \ln x_1 y_2 + \xi \cdot x_2 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{21} + y_1 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} +$$

$$+ (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + y_2 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} +$$

$$+ (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{(1,2)} +$$

$$+ 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{(1,2)} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{(1,2)}] + x_2 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{(1,2)} +$$

$$+ 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{(1,2)} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{(1,2)}]; \quad (2)$$

$$RT \ln a_{\text{CaO}(\text{ж})} = RT \ln x_2 y_2 + \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{12} + y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \times$$

$$\times Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} +$$

$$+ 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{(1,2)} + (1-2y_1) \times$$

$$\times Q_{(1,2)}^{(1,2)} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{(1,2)}] + x_2 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{(1,2)} + (1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{(1,2)} +$$

$$+ y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{(1,2)}]; \quad (3)$$

$$RT \ln a_{\text{CaF}_2(\text{ж})} = RT \ln x_2 y_2^2 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{22}^{11} + y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \times$$

$$\times Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} +$$

$$+ 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + 2 \cdot \{x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{(1,2)} +$$

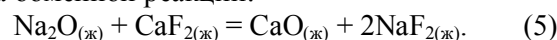
$$+ 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{(1,2)} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{(1,2)}] + x_2 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{(1,2)} +$$

$$+ 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{(1,2)} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{(1,2)}]\}, \quad (4)$$

где x_1 – катионная доля натрия (Na^+), x_2 – катионная доля кальция (Ca^{2+}), y_1 – анионная доля кислорода (O^{2-}), y_2 – анионная доля фтора (F);

$$\xi = \frac{(2y_1 + y_2)}{(x_1 + 2x_2)}.$$

$\Delta_r G_T^0 = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12}$ – энергия Гиббса обменной реакции:



Стандартная энергия Гиббса реакции (5) описывается уравнением:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_f G_{\text{CaO}(\text{ж})}^0 + 2\Delta_f G_{\text{NaF}(\text{ж})}^0 - \Delta_f G_{\text{Na}_2\text{O}(\text{ж})}^0 -$$

$$- \Delta_f G_{\text{CaF}_2(\text{ж})}^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0, \text{ Дж}, \quad (6)$$

где $\Delta_r H_T^0$ – стандартная энтальпия реакции, Дж; $\Delta_r S_T^0$ – стандартная энтропия реакции, Дж/К.

Для расчетов $\Delta_r G_T^0$ использовали термодинамические параметры, характеризующие процессы плавления оксидов и фторидов натрия и кальция: $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{O}) = 36$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{O}) = 1405$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{NaF}) = 30$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{NaF}) = 1269$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 52$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 2900$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{CaF}_2) = 30$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{CaF}_2) = 1691$ К [5, 6], значения приведенного термодинамического потенциала $\Phi^0(T)$ (табл. 1) и стандартных энтальпий веществ $\Delta_f H_0^0$ при абсолютном нуле (табл. 2) [7].

Таблица 1

Приведенные потенциалы Гиббса веществ и их агрегатные состояния при разных температурах
Table 1. The reduced Gibbs potentials of the substances and their physical state at different temperatures

T, K	Na ₂ O		CaF ₂		NaF		CaO		
	Ф, Дж моль·К	Фаза	Ф, Дж моль·К	Фаза	Ф, Дж моль·К	Фаза	Ф, Дж моль·К	Фаза	
1200	114,861	Т	107,949	Т	78,038	Т	63,564	Т	
1300	121,314		113,811		82,734		67,118		
1400	127,617		119,449		88,471		70,464		
1500	135,18		124,998		93,777		73,625		
1600	142,294		130,385		98,712		76,621		
1700	148,939		135,684		103,325		79,468		
1800	155,172		141,652		107,654		82,18		
1900	161,042		147,282		111,733		84,771		
2000	166,589		152,609		115,588		87,251		
2100	171,845		157,665		119,263		89,629		
2200	176,84	Ж	162,475	Ж	122,718	Ж	91,914	Т	
2300	181,598		167,063		126,029		94,113		
2400	186,141		171,448		129,191		96,233		
2500	190,487		175,647		132,217		98,268		
2600	194,653		179,676		135,118		100,256		
2700	198,653		183,547		137,905		102,17		
2800	202,499		187,272		140,585		104,024		
2900	206,204		190,863		143,166		105,822		
3000	209,776		194,328		145,656				Ж

Таблица 2

Энтальпии образования веществ

Table 2. The formation enthalpies of substances

Вещество	Na ₂ O	CaF ₂	NaF	CaO
$\Delta H_f^0(0\text{ K}),$ Дж/моль	-409709	-1225085	-574210	-631769

$$\Delta_r G_T^0 = -T \cdot \Delta_r \Phi_T^0 + \Delta_r H_0^0 \quad (7)$$

Здесь $\Delta_r \Phi_T^0 = \sum_i \nu_i \Phi_i^0(T)$ – приведенный термодинамический потенциал реакции, $\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{0,i}^0$ – тепловой эффект реакции при абсолютном нуле.

Результаты расчетов составили $\Delta_r G_T^0 = -(117 \pm 2) \cdot 10^3 + (4,9 \pm 0,6) \cdot T$, Дж.

Зависимость энергий связей от состава раствора и температуры дополнительно характеризуется значениями энергетических параметров Q . Оценка этих энергетических параметров проводилась путем обработки экспериментальных данных [8-10] по диаграммам состояния с учетом теплот и температур плавления оксидов, фторидов натрия и кальция.

Значения параметров получились следующие:

$$Q_{(1,1)}^{12} = 367300 - 365 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(1,2)}^{12} = 222600 - 365 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{(1,3)}^{12} = -758200 + 563 \cdot T$, Дж/моль – энергетические параметры подсистемы Na₂O – NaF;

$$Q_{12}^{(1,1)} = 923300 - 1231 \cdot T + 0,322 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{12}^{(1,2)} = -654800 + 1006 \cdot T - 0,376 \cdot T^2$, Дж/моль;

$Q_{12}^{(1,3)} = -2291300 + 2283 \cdot T - 0,406 \cdot T^2$, Дж/моль – энергетические параметры подсистемы Na₂O – CaO;

$$Q_{12}^{(2,1)} = 510000 - 463,9 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(2,2)} = 574900 - 447,4 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{12}^{(2,3)} = -866600 + 609,1 \cdot T$, Дж/моль – энергетические параметры подсистемы NaF – CaF₂;

$$Q_{(2,1)}^{12} = -2222100 + 1826 \cdot T - 0,309 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(2,2)}^{12} = 3468100 - 4660 \cdot T + 1,563 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{(2,3)}^{12} = 6455400 - 5303 \cdot T + 0,833 \cdot T^2$, Дж/моль – энергетические параметры подсистемы CaO – CaF₂.

На рис. 1-4 представлены экспериментальные и расчетные диаграммы состояния бинарных систем Na₂O – NaF, CaO – CaF₂, Na₂O – CaO, NaF – CaF₂ и реального квазибинара NaF – CaO.

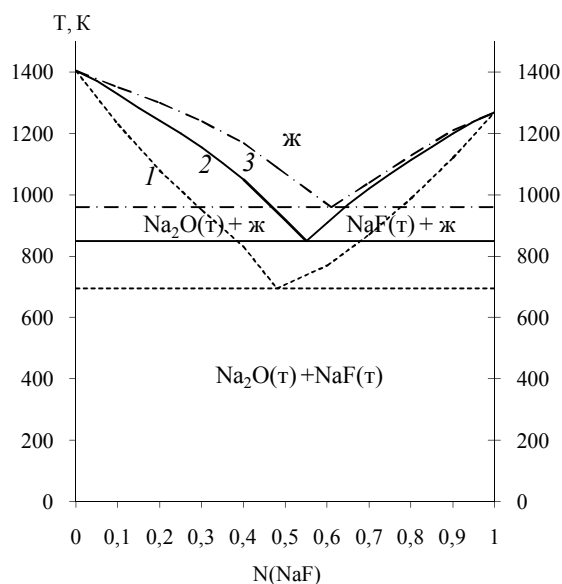


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Na₂O – NaF: 1 - расчетная диаграмма по методу Шредера-Ле Шателье (идеальное приближение), 2 - расчетная диаграмма с использованием энергетических параметров, зависящих от концентрации и температуры, 3 - расчетная диаграмма с использованием энергетических параметров, зависящих только от концентрации [11]
Fig. 1. Phase diagram of Na₂O – NaF system: 1 - calculated by the method of Shredder - Le Chatelier (ideal approach), 2 - calculated diagram using energy parameters depending on the concentration and temperature, 3 - calculated diagram using energy pa-

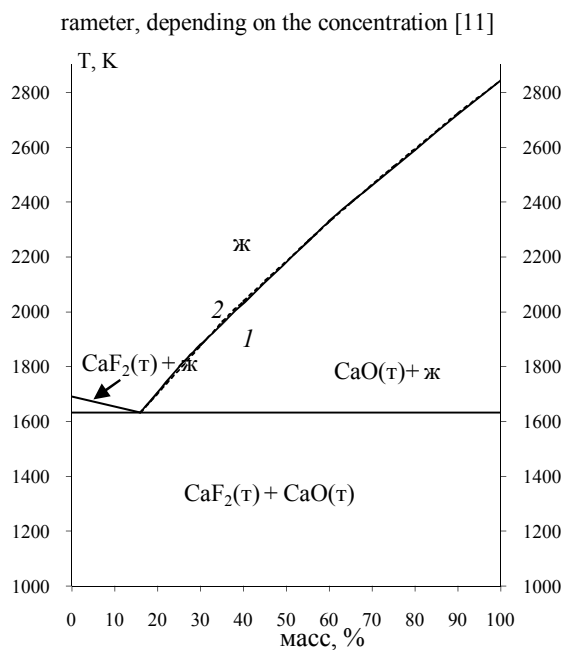


Рис. 2. Фазовые диаграммы состояния CaO – CaF₂: 1 – экспериментальная [8], 2 – расчетная
 Fig. 2. Phase diagram of CaO – CaF₂ system: 1 – experimental [8], 2 – calculated

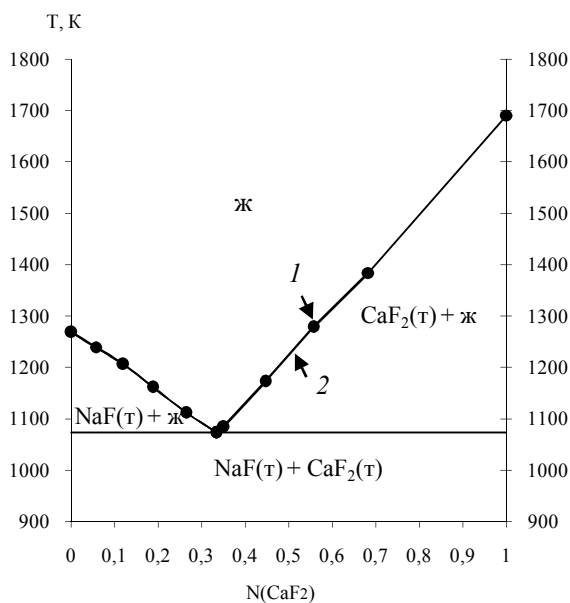


Рис. 3. Диаграмма состояния системы NaF – CaF₂: 1 – экспериментальная [10], 2 – расчетная
 Fig. 3. Phase diagram of NaF – CaF₂ system: 1 – experimental [10], 2 – calculated

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по системе Na₂O – NaF отсутствуют из-за высокой летучести компонентов. Расчетные варианты диаграммы данной системы представлены на рис. 1. Как следует из полученных данных, состав эвтектики изменяется в пределах 0,45-0,6 мол. доли NaF, а температура различается в пределах 250 °С.

Система CaO – CaF₂ имеет значение для

анализа процессов, протекающих в основных

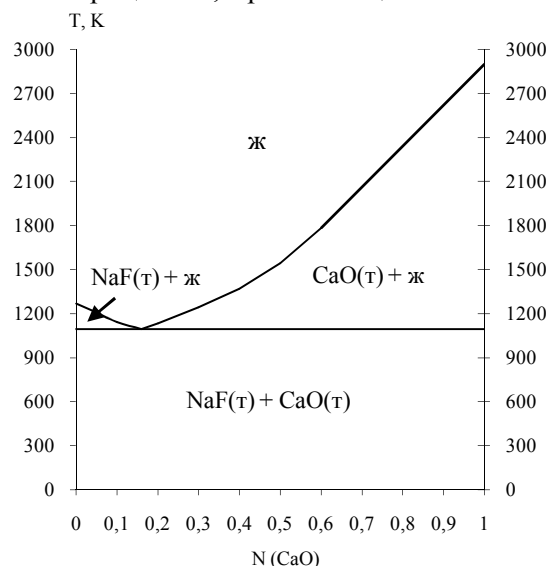


Рис. 4. Расчетная диаграмма состояния системы NaF – CaO
 Fig. 4. Calculated phase diagram of NaF – CaO system

шлаках и цементных клинкерах, при условиях добавок плавикового шпата. Диаграмма состояния системы CaO – CaF₂ – это система с простой эвтектикой при 1362 °С и 82,7 мас. % CaF₂ [12]. Практически те же данные получены при использовании метод плавления конусов и термического анализа: эвтектика состава 76,5 мол.% (81,9% по массе) CaO плавится при 1360 °С [8]. Как показывают расчеты, эвтектике соответствует состав – 16 мас.% CaO при 1633 К (рис. 2).

Подсистема NaF – CaF₂ – простая эвтектическая система с эвтектикой при 1073,2 К и 48,148 масс.% CaF₂ [10]. Расчетная диаграмма состояния по теории «регулярных» ионных растворов хорошо согласуется с экспериментальной (рис. 3.).

Система Na₂O – CaO специально не изучалась. В 1953 г. Мори отмечал, что имеются данные о наличии соединения состава Na₂CaO₂, но они не были приведены в его работах. При плавлении оксида натрия в тиглях из оксида кальция не обнаружено химическое взаимодействие этих веществ. Поэтому принято, что система Na₂O – CaO простая эвтектическая. Расчет по методу Шредера – ле Шателье дает для нее эвтектику при содержании 10,5% CaO и 89,5% Na₂O и температуре плавления около 1380 К [9]. Расчетная эвтектика составляет 0,061 мол. долей CaO при 1380 К.

Расчетная диаграмма состояния системы NaF – CaO простая эвтектическая. Координаты точки эвтектики: 0,16 мол. долей CaO и T = 1094 К. Соответствующая экспериментальная диаграмма отсутствует в литературе.

Таким образом, показана применимость обобщенной теории «регулярных» ионных рас-

творов для аналитического описания термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов натрия и кальция. Рассчитаны энергетические параметры теории. Оценена энергия Гиббса обменной реакции.

Проведено термодинамическое моделирование двойных сечений диаграммы состояния исследуемой четверной взаимной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Белоцветов А.В.** Химическая технология. М.: Просвещение. 1971. 359 с.;
Belotsvetov A.V. Chemical technology. M.: Prosveshchenie. 1971. 359 p. (in Russian).
2. **Королёв Н.В.** Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Дис ... к.х.н. М.: МГУ. 1990. 272 с.;
Korolev N.V. Thermodynamic properties and phase equilibria in $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ system. Candidate dissertation for chemical science. M.: MGU. 1990. 272 p. (in Russian)
3. **Тюрин А.Г.** // Металлы. 1993. № 2. С. 48-56;
Turin A.G. // Metally1993. N 2. P. 48-56 (in Russian).
4. **Тюрин А.Г., Працкова С.Е.** // Вестн. ЮУрГУ. Химия. 2013. Т. 5. № 1. С. 23-27;
Turin A.G., Pratskova S.E. // Vestn. SUSU. Khimiya. 2013. V. 5. N 1. P. 23-27 (in Russian).
5. **Глушко В.П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. 1981. Т. 3. Кн. 1. 472 с.;
Glushko V.P. Thermodynamic properties of individual substances. M.: Nauka. 1981. V. 3. B. 1. 472 p. (in Russian).
6. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. М.: Химия. 1973. Т. 2. 688 с.;
Nekrasov B.V. Basics of general chemistry. M.: Khimiya. 1973. V. 2. 688 p. (in Russian).
7. **Глушко В.П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. 1981. Т. 3. Кн. 2. 400 с.;
Glushko V.P. Thermodynamic properties of individual substances. M.: Nauka. 1981. V. 3. B. 2. 400 p. (in Russian).
8. **Жмойдин Г.И., Чаттерджи А.К.** Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. М.: Metallurgiya. 1986. 296 с.;
Zhmoiydin G.I., Chatterjee A.K. Slags for metal refining. Dynamic of properties of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ system of. M.: Metallurgiya. 1986. 296 p. (in Russian).
9. **Бережной А.С.** Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Киев: Наукова Думка. 1988. 200 с.;
Berezhnoi A.S. Multi-alkali oxide system. Kiev: Naukova Dumka. 1988. 200 p. (in Russian).
10. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. М.: Мир. 1975. Т. 3. 446 с.;
Campbell J. Modern general chemistry. M.: Mir. 1975. V. 3. 446 p. (in Russian).
11. **Тюрин А.Г., Анненкова М.В., Працкова С.Е.** Триангуляция системы $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ и фазовые равновесия с участием оксидно-фторидных расплавов // Сб. тр. 9 Рос. семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». Курган. Курган. гос. ун-т. 2008. С. 40-42;
Tyurin A.G., Annenkova M.V., Pratskova S.E. Triangulation of $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ system and phase equilibria with participation of oxide-fluoride melts. // Proceedings of 9 Russia seminar "Computer modeling of physical-chemical properties of glasses and melts". Kurgan. Kurgan State University. 2008. P. 40-42 (in Russian).
12. **Истомин С.А., Денисов В.М., Денисова Л.Т., Пастухов Э.А., Белоусова Н.В.** Фазовый состав и термодинамические свойства оксидно-фторидных систем. Екатеринбург: РИО УрО РАН. 2013. 184 с.;
Istomin S.A., Denisov V.M., Denisova L.T., Pastukhov E.A., Belousova N.V. Phase composition and thermodynamic properties of oxide-fluoride systems. Ekaterinburg: RIO UrO RAN. 2013. 184 p. (in Russian).

Кафедра аналитической и физической химии