

Челябинский государственный университет

На правах рукописи

Працкова Светлана Евгеньевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ
СИСТЕМЫ Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-**

Специальность 02.00.04 «Физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
Профессор Тюрин А.Г.

Челябинск

2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. Metallургические шлаки: строение, свойства, функции	7
1.2. Молекулярная теория строения шлаков Г. Шенка	10
1.3. Молекулярно-ионная теория	13
1.4. Теория совершенных ионных растворов М.И. Тёмкина	13
1.5. Теория регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова	14
1.6. Квазихимическая теория	18
1.7. Теория субрегулярных ионных растворов	21
1.8. Обобщенная теория «регулярных» ионных растворов	23
1.9. Полимеризационная теория шлаковых расплавов	26
1.10. Автокомплексная модель М.В. Смирнова, О. Шабанова	27
1.11. Модели ассоциированных растворов	27
1.12. Статистическая термодинамика фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему	31
1.13. Методы термодинамического моделирования	33
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-	35
2.1. Активности компонентов оксидно-фторидных расплавов	35
2.2. Прямая и обратная термодинамические задачи при моделировании фазовых равновесий с участием оксидно-фторидных расплавов	42
2.3. Функции смешения и избыточные функции оксидно-фторидных расплавов	48
ГЛАВА 3. ПОДБОР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ «РЕГУЛЯРНОГО» ИОННОГО РАСТВОРА К РАСПЛАВАМ СИСТЕМЫ Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-	51
3.1. Термодинамические характеристики чистых компонентов	51

3.2. Различия энергий связей катионов и анионов друг с другом (ΔG_{ij}^{st})	51
3.3. Зависимости энергий связей ионов от состава расплавов	53
ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na^+ , Al^{3+} // O^{2-} , F^-	61
4.1. Производство алюминия	61
4.2. Триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$	64
4.3. Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ (реальных квазибинаров)	76
4.4. Моделирование функций смешения и избыточных функций расплавов	86
ГЛАВА 5. ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-	102
5.1. Шлаки системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ для рафинирования металла	102
5.2. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$	103
5.3. Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$	110
5.4. Моделирование функций смешения и избыточных функций расплавов	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	138
ПРИЛОЖЕНИЯ	151

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы и ее актуальность

Совершенствование существующих и широкое внедрение новых прогрессивных способов производства и улучшения качества металла ставят перед исследователями задачу создания принципиально новых металлургических технологий, требующих глубокого знания процессов, протекающих в промышленных агрегатах [1].

Ионные расплавы (солевые расплавы и шлаки) с каждым годом находят всё большее применение. Двойная система $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ является важнейшей солевой системой, поскольку криолит Na_3AlF_6 представляет собой основу электролита алюминиевых электролизёров. Расплавы системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ представляют значительный интерес для металлургии, технологии керамических материалов и цемента. Оксидно-фторидные расплавы системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ широко используются в качественной металлургии для рафинирования металлических расплавов [2].

Оксидно-фторидные расплавы занимают промежуточное положение между оксидными расплавами, представляющими шлаки сталеплавильного и доменного производства и солевыми системами, являющимися ионными проводниками. Изучение термодинамических свойств таких расплавов позволяет научно подойти к выбору их оптимального состава и предложить рациональные технологические варианты для повышения качества металлов.

Цель работы

Моделирование термодинамических свойств системы $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов. Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

1. Рассчитать энергетические параметры системы в рамках данной теории.
2. Определить термодинамические характеристики образования веществ.
3. Рассчитать двойные и тройные диаграммы состояния и сравнить их с экспериментальными данными.

4. Оценить термодинамические функции смешения и избыточные функции в соответствующих температурных интервалах существования расплавов.

5. Дать общее термодинамическое описание расплавов системы Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$, F^- .

Методы исследования

Для моделирования термодинамических свойств расплавов использовали обобщенную теорию «регулярных» ионных растворов и численные методы расчетов.

Научная новизна

1. Получены аналитические выражения для активностей компонентов расплавов шестикомпонентной взаимной системы.

2. Определены энергетические параметры теории, характеризующие концентрационную и температурную зависимости функции смешения жидких фторидов и оксидов систем $\text{NaF} - \text{AlF}_3$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AlF}_3 - \text{CaF}_2$, $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaF} - \text{CaF}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$.

3. Рассчитаны энергии Гиббса обменных реакций и образования соединений фторидов и оксидов из компонентов оксидно-фторидных расплавов.

4. Рассчитаны двойные и тройные сечения шестикомпонентной взаимной системы Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$, F^- .

5. Оценены функции смешения и избыточные термодинамические функции расплавов.

Практическое значение

Основные научные положения диссертации являются рекомендациями для разработки новых составов оксидно-фторидных расплавов и совершенствования технологических процессов производства.

Предлагаемые методики термодинамического анализа систем могут быть использованы для подготовки специалистов в области физической химии.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты термодинамического анализа диаграмм состояния двойных и тройных сечений системы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- .

2. Функции смешения и избыточные функции расплавов.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 18 статьях, из них 4 – в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены и обсуждены на 13 научно-технических конференциях (Российских и Международных): IX, X, XI Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико – химических свойств стёкол и расплавов» г. Курган, (2008, 2010, 2012 г.г); XXI, XXII, XXIII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Екатеринбург, (2011, 2012, 2013 г.г); XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» г. Екатеринбург, 2011 г; XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии г. Волгоград, 2011 г; XVIII, XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (г. Самара, 2011 г, г. Москва, 2013 г.); IX Всероссийской школе – конференции молодых учёных г. Ижевск, 2011 г; XVIII Международной конференции по химической термодинамике в России г. Санкт-Петербург, 2012 г; XVI Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», г. Екатеринбург, 2013 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 132 наименований и приложений. Работа содержит 159 страниц, в том числе 74 рисунка и 13 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Metallurgical slags: structure, properties, functions

В ходе металлургических процессов образуются металлическая и шлаковая фазы, причем относительное количество и состав полученных шлаков может существенно меняться в зависимости от характера процесса.

Основные источники образования шлака следующие [3]:

- Продукты окисления примесей чугуна и лома – кремния, марганца, фосфора, серы, хрома и других элементов (SiO_2 , MnO , P_2O_5 , FeS , MnS , Cr_2O_3).

- Продукты разрушения футеровки агрегата – при разъедании основной футеровки (доломита, магнезита) в шлак переходят CaO , MgO , при разъедании кислой (динас) – SiO_2 .

- Загрязнения, внесенные шихтой (песок, глина, миксерный шлак), – SiO_2 , Al_2O_3 , MnS .

- Ржавчина, покрывающая заваливаемый в сталеплавильные агрегаты лом, - окислы железа.

- Добавочные материалы и окислители (известняк, известь, плавиновый шпат, железная и марганцевая руды) – CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , MnO , CaF_2 .

В каждом конкретном случае степень влияния перечисленных загрязнений на состав шлака различна. Вводя после соответствующего расчета то или иное количество определенных добавок, добиваются получения шлака нужного состава.

Одной из основных функций шлака в металлургическом процессе заключается в отделении пустой породы руды от металла и штейна. Это обеспечивается малой растворимостью оксидов в металле и штейне и различием плотностей данных расплавов, в результате шлак располагается над металлом и отделяет его от газовой фазы.

Важной технологической функцией шлака является поглощение (сорбция) продуктов, полученных при рафинировании и раскислении металла, в том числе вредных примесей.

Шлаковый расплав оказывает химическое воздействие на металл, сводящееся к окислению одних компонентов (углерода, кремния, фосфора и т. д.), восстановлению других.

Существуют процессы, в которых шлак представляет не побочный, а основной продукт плавки. Примером служит восстановительная плавка бокситов, в ходе которой получается ферросилиций и глиноземистый шлак, используемый при производстве алюминия и для изготовления абразивного зерна [4, 5].

Металлургические шлаки являются многокомпонентными растворами. Основными компонентами шлаков являются оксиды металлов и неметаллов, образующих металлургическую систему. В зависимости от технологического процесса в шлаке могут содержаться в небольших количествах сульфиды, галогениды и иные соединения. Оксиды, входящие в состав шлака, классифицируются на основные (оксиды низшей степеней окисления металлов такие, как FeO, CaO, MnO), кислотные (оксиды неметаллов (SiO₂, P₂O₅)), амфотерные (оксиды высшей степени окисления металлов (Al₂O₃, Fe₂O₃)). Амфотерные оксиды в шлаковых расплавах ведут себя как кислотные.

Для качественного описания химических свойств шлака используют понятия основность (отношение концентраций основных оксидов к концентрациям кислотных) и кислотность (обратная величина). Соответственно, шлаки бывают основные и кислотные. Часто для характеристики основности шлака ограничиваются отношением концентраций основных компонентов (диоксид кремния и оксид кальция, например). В некоторых металлургических процессах используются нейтральные шлаки, содержащие примерно одинаковые количества кислотных и основных компонентов.

В зависимости от происходящего металлургического процесса в шлаке могут преобладать те или иные оксиды. Например, при выплавке сплавов на основе железа шлаки, состоящие из оксидов железа (окислительные шлаки), насыщают металл кислородом, что ведёт к окислению примесей с металла. С другой стороны, шлаки с малым содержанием оксидов железа (раскисленные

шлаки) извлекают кислород из металла, раскисляя его. И основные, и кислотные оксиды могут быть либо восстановительными, либо окислительными [4].

Анализ функций радиального распределения атомов (ФРРА), полученный при рентгеноструктурных исследованиях расплавленных оксидов FeO, SiO₂ и других [1], показывает, что при плавлении у шлаков остаётся ближний порядок относительного расположения частиц при исчезновении дальнего порядка.

Шлаки состоят из ионов, что подтверждается экспериментальными данными: электролизом шлаков с выделением металла на катоде, возможностью построения гальванического элемента при использовании шлака в качестве электролита, высоким значением поверхностного натяжения шлака [6 – 12]. Согласно ионной теории строения шлаков шлаковые расплавы состоят из катионов (кремния, алюминия, железа и т.д.) и анионов (серы, кислорода, фтора и т.д.). Различие между электронным строением и геометрическими параметрами ионов, из которых образованы компоненты шлакового расплава, приводит к тому, что величина энергии связи отдельных катионов и анионов в шлаке зависит не только от природы самих ионов, но и от природы ионов ближнего порядка, т.е. состава шлака. Повышение прочности и жёсткости связи между кремнием, фосфором, алюминием и кислородом по сравнению со связями между металлами, образующими основные оксиды, и кислородом приводит к упорядочению в расположении частиц в шлаковом расплаве, т. е. к образованию группировок ионов, прочность и жесткость связей между которыми и внутри которых больше, чем связей комплекса с ионами, окружающими эти комплексы.

Развитие теоретической металлургии, термодинамического описания металлургических систем, определяется достоверностью представлений о строении металлургических расплавов и степенью разработки термодинамических теорий разных классов растворов. Так эволюция представлений о строении шлаковых расплавов привела к появлению различных теорий шлаковых растворов.

1.2. Молекулярная теория строения шлаков Г. Шенка

Первые попытки создания молекулярно-кинетической теории шлаковых расплавов основывались на результатах исследования минералогического состава твёрдых шлаков и на изучении различных металлургических процессов.

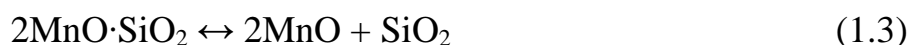
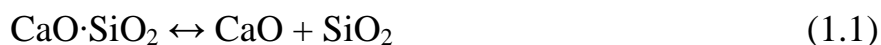
Основные положения молекулярной теории [13, 14]:

1) частицами, образующими расплавленные шлаки, являются молекулы оксидов и соединений из оксидов;

2) концентрации молекул определяются условиями равновесия реакций образования – диссоциации соответствующих соединений, на пример $(\text{CaO}) + (\text{SiO}_2) = (\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$. Оксиды, входящие в соединение, называются «связанными», а остальные оксиды – «свободными»;

3) в химических процессах между металлом и шлаком участвуют только «свободные» оксиды.

Структурными единицами сталеплавильного шлака считаются молекулы свободных оксидов металлов (CaO , FeO , ...) и пять «важнейших» соединений: метасиликат кальция ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), ортосиликаты железа ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) и марганца ($2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$), трехкальциевый феррит ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) и четырехкальциевый фосфат ($4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$). Используя далее опытные данные по распределению элементов между металлом и шлаком, Г. Шенк нашел, что предлагаемая модель лучше описывает свойства шлака, если предположить, что первые три соединения частично диссоциируют на свободные оксиды:



Трехкальциевый феррит $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ находится в равновесии с металлической фазой



а четырехкальциевый фосфат $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ совсем не диссоциирует.

Из опытных данных были получены значения «констант» равновесия реакций (1) – (3), записанные при использовании идеального закона действующих масс:

$$\ln k_{11} = \ln[(x_{CaO} \cdot x_{SiO_2}) / x_{CaO \cdot SiO_2}] = A_1 / T + B_1, \quad (1.5)$$

$$\ln k_{12} = \ln[(x_{FeO}^2 \cdot x_{SiO_2}) / x_{2FeO \cdot SiO_2}] = A_2 / T + B_2, \quad (1.6)$$

$$\ln k_{13} = \ln[(x_{MnO}^2 \cdot x_{SiO_2}) / x_{2MnO \cdot SiO_2}] = A_3 / T + B_3, \quad (1.7)$$

$$\ln k_{14} = \ln[(x_{CaO}^3 \cdot x_{FeO}^3) / x_{3CaO \cdot Fe_2O_3}] = A_4 / T + B_4, \quad (1.8)$$

Таким образом, задавшись структурными единицами шлакового расплава, используя систему уравнений (5) – (8) и балансовые уравнения можно определить концентрации структурных составляющих в шлаке выбранного состава, т.е. активности оксидов металлов и сложных оксидов. Следует отметить громоздкость расчетов, т. к. структурные единицы в шлаке связаны между собой системой большого числа уравнений.

Таким образом, молекулярная теория основана на представлениях о «свободных оксидах». Для определения их концентрации нужно знать: какие соединения образуются между компонентами в расплаве, каковы количественные соотношения между концентрациями «связанных» и «свободных» оксидов. Для этих целей принимали, что в расплаве существуют те же соединения, что и в застывшем шлаке, и затем из всего многообразия соединений выбирали те, которые плавятся инконгруэнтно [15]. Основная особенность и недостаток молекулярной теории шлаковых расплавов заключается в отсутствии учета реального (ионного) строения шлаковых расплавов, что приводит к необоснованному индивидуальному подбору структурных составляющих шлака при расчете практически каждого типа процессов. С другой стороны, простота и наглядность исходных положений этой теории позволяет использовать ее для ориентировочных оценок и в настоящее время.

1.3. Молекулярно-ионная теория

Некоторой модификацией молекулярной теории шлаковых расплавов является теория Н.М. Чуйко [16], в которой наряду с диссоциацией сложных оксидов на простые (свободные) принималась частичная диссоциация последних на ионы, т. е. наряду с термодинамической диссоциацией соединений рассматривалась электролитическая диссоциация молекул на ионы. Таким образом, принимается, что структурными единицами шлакового расплава являются сложные химические соединения, свободные оксиды и ионы, т.е. нейтральные молекулы и заряженные частицы. Такая модель строения шлаковых расплавов совершенно не соответствует реальному (ионному) строению их. Эту модель можно считать шагом назад в развитии теории шлаковых растворов.

1.4. Теория совершенных ионных растворов М.И. Тёмкина

В работах многих ученых и, в частности, О.А. Есина и его учеников [17] 1946 году было установлено, что металлургические шлаки являются электролитами. В этом же году появилась первая и наиболее простая статистическая теория ионных растворов – теория совершенных ионных растворов (СИР), в которой учитывается главная особенность шлаков – наличие зарядов у частиц растворов [18]. В теории принимается, что соединения с большей долей ионной составляющей в химической связи (галогениды, основные оксиды) в шлаке находятся в виде простейших ионов. Кислые и амфотерные оксиды (соединения с большей долей ковалентной составляющей в химической связи) и галогениды металлов 2 – 5 групп периодической системы образуют в шлаке комплексные анионы.

Основные положения теории состоят в следующем [19]:

- 1) раствор состоит только из положительно и отрицательно заряженных частиц (катионов и анионов) и не содержит электронейтральных частиц;
- 2) ближайшими соседями у каждого иона являются только ионы противоположного знака;

3) энергетическое состояние иона не изменяется при переходе чистого компонента в раствор, т.е. раствор образуется без изменения энергии ($\Delta U = 0$);

4) раствор образуется без изменения объема ($\Delta V = 0$, а значит и $\Delta H = 0$);

В соответствии с первым положением теории состав ионного раствора определяется совокупностью ионных долей катионов (x_1, x_2, \dots, x_i) и ионных долей анионов (y_1, y_2, \dots, y_j). При этом ионная доля катиона сорта S представляет собой отношение числа катионов (числа молей катионов) сорта S к общему числу всех катионов (числу молей всех катионов):

$$x_s = \frac{n_s}{\sum_s n_s}. \quad (1.9)$$

Аналогично ионная доля аниона сорта t :

$$y_t = \frac{n_t}{\sum_t n_t}. \quad (1.10)$$

Очевидно, что $\sum_s x_s = 1$ и $\sum_t y_t = 1$.

В соответствии со вторым положением теории при вычислении энтропии оксидного расплава учитываются взаимные перестановки только разноразрядных ионов одного знака заряда, а значит общее число независимых перестановок частиц в растворе (число микросостояний системы)

$$W = W_+ W_- \quad (1.11)$$

и энтропия раствора

$$S = \sum_i \sum_j n_{ij} S_{ij}^\circ + \Delta S, \quad (1.12)$$

где n_{ij} – число молей в растворе соединения, содержащего металл сорта i и металлоид сорта j ; S_{ij}° – молярная энтропия соединения; ΔS – энтропия образования раствора (энтропия смешения).

Из третьего положения теории следует, что внутренняя энергия U и энтальпия H раствора являются свойствами аддитивными:

$$U = \sum_i \sum_j n_{ij} U_{ij}^{\circ}, \quad (1.13)$$

$$H = \sum_i \sum_j n_{ij} H_{ij}^{\circ}. \quad (1.14)$$

Тогда энергия Гиббса раствора

$$G = H - TS = \sum_i \sum_j n_{ij} G_{ij}^{\circ} + T\Delta S, \quad (1.15)$$

а химический потенциал компонента

$$\begin{aligned} \mu_{st} &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_{st}} \right)_{T, n_{ij} (i \neq s, j \neq t)} = G_{st}^{\circ} - T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial n_{st}} \right)_{T, n_{ij} (i \neq s, j \neq t)} = \\ &= \mu_{st}^{\circ} - T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial n_{st}} \right)_{T, n_{ij} (i \neq s, j \neq t)}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Расчеты показывают, что теория совершенных ионных растворов хорошо описывает свойства некоторых оксидных расплавов, но может использоваться для приблизительной оценки активностей компонентов в шлаках [19], в которых малы концентрации кислых и амфотерных оксидов, например $(\text{SiO}_2) < 20$ % масс. Варианты СИР для ионов, имеющих разные заряды, предложены Т. Ферландом [20].

1.5. Теория регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова

В.А. Кожеуров [21], применив методы статистической термодинамики к ионным растворам, представляющим систему энергетически неэквивалентных заряженных частиц, разработал теорию регулярных ионных растворов, которая в последствии стала учитывать полимеризацию и присутствие в растворе оксидов металлов разной степени окисленности.

Основные положения теории состоят в следующем [22]:

1) раствор состоит только из одноатомных заряженных частиц (катионов – ионов металла Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} и анионов – ионов металлоидов O^{2-} , S^{2-} , F^-);

2) ближайшими соседями у каждого иона являются только ионы противоположного знака, катионы и анионы во взаимных перестановках не участвуют;

3) энергетическое состояние ионов изменяется при переходе компонента (соединения) в раствор, т.е. энергия иона определяется не только природой ионов противоположного знака, являющихся ближайшими соседями в растворе, но и природой более далеких соседей. В результате раствор образуется с выделением или поглощением тепла.

4) раствор образуется без изменения объема.

Наиболее простые соотношения, определяющие энергию и другие термодинамические функции раствора, получаются для ионных растворов с одним общим ионом, таковыми являются оксидные расплавы. В нулевом приближении теории предполагается, что катионы распределены по катионным местам структурной матрицы раствора статистически (случайно). Поэтому энтропия регулярного ионного раствора будет такой же, как и энтропия совершенного ионного раствора, образованного простейшими ионами.

Раствор, образованный двумя соединениями AC и BC , где A и B – катионы разных металлов, C – общий анион. Тогда раствор может быть выражен через ионные доли только катионов A и B ($y_c = 1$):

$$x_A = x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_B = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (1.17)$$

где n_1 и n_2 – числа молей компонентов AC и BC .

Энергия связей катиона A с ближайшими анионами в растворе

$$\varepsilon_1 = x_1 \varepsilon_{11} + x_2 \varepsilon_{12}, \quad (1.18)$$

где ε_{11} – энергия связей катионов A со всеми ближайшими анионами, когда в ближайшем катионном слое находятся только катионы A (энергия связей катиона A в чистом соединении AC , когда $x_1 = 1$); ε_{12} – энергия связей катионов A со всеми ближайшими анионами, когда в ближайшем катионном слое находятся только катионы B .

Энергия связи катиона B со всеми ближайшими анионами определяется аналогичным выражением

$$\varepsilon_2 = x_1\varepsilon_{21} + x_2\varepsilon_{22}. \quad (1.19)$$

Конфигурационная энергия раствора, содержащего 1 моль катионов,

$$U' = N_o(x_1\varepsilon_1 + x_2\varepsilon_2) = N_o[x_1\varepsilon_{11} + x_2\varepsilon_{22} + x_1x_2(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})], \quad (1.20)$$

где N_o – число Авогадро.

Обозначим

$$U_1^0 = N_o\varepsilon_{11}; \quad U_2^0 = N_o\varepsilon_{22}; \quad Q_{12} = N_o(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}). \quad (1.21)$$

Величины U_1^0 и U_2^0 представляют собой конфигурационные энергии чистых соединений AC и BC , содержащих 1 моль катионов, а величина Q_{12} – энергию смешения компонентов AC и BC (энергию взаимнообмена). Поэтому молярная энергия

$$U' = x_1U_1^0 + x_2U_2^0 + x_1x_2Q_{12} \text{ и т.д.} \quad (1.22)$$

Энтродия раствора, содержащего 1 моль катионов,

$$S' = x_1S_1^\circ + x_2S_2^\circ + \Delta S, \quad (1.23)$$

где S_1° и S_2° – молярная энтропия чистых компонентов AC и BC .

Свободная энергия произвольного количества раствора

$$F = (n_1 + n_2)F' = n_1F_1^\circ + n_2F_2^\circ + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \frac{n_1n_2}{n_1 + n_2}Q_{12}, \quad (1.24)$$

а химический потенциал компонентов

$$\mu_1 = \frac{\partial F}{\partial n_1} = F_1^\circ + RT \ln x_1 + x_2^2 Q_{12}, \quad (1.25)$$

$$\mu_2 = \frac{\partial F}{\partial n_2} = F_2^\circ + RT \ln x_2 + x_1^2 Q_{12}, \quad (1.26)$$

Так как $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, то активности компонентов AC и BC будут

$$a_1 = x_1 \exp\left(\frac{x_2^2 Q_{12}}{RT}\right); \quad a_2 = x_2 \exp\left(\frac{x_1^2 Q_{12}}{RT}\right). \quad (1.27)$$

Аналогичные рассуждения для более сложных систем, содержащих m сортов катионов и один сорт анионов, позволяют получить выражение для активности компонента, содержащего катионы сорта s ,

$$a_s = x_s^{\nu_s} \exp \left[\frac{\nu_s}{RT} \left(\sum_{i=1}^{s-1} x_i Q_{is} + \sum_{i=s+1}^m x_i Q_{si} - \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m x_i x_j Q_{ij} \right) \right], \quad (1.28)$$

здесь ν_s - число катионов в одной молекуле компонента s (например, $\nu = 2$ для Al_2O_3).

Энергия смешения компонентов Q_{ij} находится на основании результатов экспериментальных исследований бинарных растворов из соединений, содержащих катионы i и j . Чаще всего используются диаграммы состояния (диаграммы плавкости) бинарных систем.

Рассмотренное нулевое приближение теории регулярных ионных растворов основывается на допущении, что энергия смешения компонентов раствора, образованного из соединений с катионами сорта i и j ,

$$Q_{ij} = N_o(\epsilon_{ij} + \epsilon_{ji} - \epsilon_{ii} - \epsilon_{jj}).$$

не зависит от состава раствора и температуры. В квазирегулярном приближении теории принимается, что энергия смешения зависит от температуры,

$$Q_{ij} = q_{ij}' + q_{ij}''T, \quad [18]$$

а в субрегулярном приближении – зависит от состава:

$$Q_{ij} = Q_{ij}^{(1)} + q_{ij} x_j, \quad [22]$$

$$\text{или } Q_{ij} = x_1 Q_{ij}^{(1)} + x_2 Q_{ij}^{(2)}, \quad [23]$$

где x_1 и x_2 – ионные доли катионов i и j в растворе.

В более сложных вариантах теории принимается, что энергия i -го катиона ϵ_i определяется не только ближайшими соседними анионами и катионами, но и более далекими. Учитывается возможная упорядоченность в расположении частиц, которая обусловлена зависимостью энергии связи i -го катиона от состава раствора. Модель может быть использована для ограниченного количества элементов, составляющих расплавленный шлак, но с более высокой

достоверностью оценки активностей компонентов шлака заданного состава [17, 19].

1.6. Квазихимическая теория

В основе этой теории [4] лежит сравнение вероятностей различных способов заполнения соседних мест кристаллической (квазикристаллической) подрешетки раствора, причем вероятность определенного способа заполнения принимается пропорциональной фактору Больцмана, содержащему энергию взаимодействия катиона i со всеми ионами раствора, когда в ближайшем катионном слое находятся катионы j . Влияние остальной части раствора на вероятность замены, например, катиона первого сорта катионом второго учитывается множителем ϕ , учитывающим, во сколько раз появление катиона второго сорта в данном узле решетки более или менее вероятно, чем первого.

Рассмотрим раствор, образованный двумя оксидами. Тогда вероятность того, что в двух соседних узлах катионной подрешетки раствора находятся катионы первого сорта, определяется равенством

$$W_{11} = C \exp\left(-\frac{\varepsilon_{11}}{zkT}\right), \quad (1.29)$$

где C – постоянная (нормировочный множитель); k – постоянная Больцмана, z – координационное число катионной подрешетки раствора. Вероятность того, что соседний относительно катиона первого сорта катионный узел подрешетки заполнен катионом второго сорта, с учетом множителя ϕ будет определяться выражением

$$W_{12} = C\phi \exp\left(-\frac{\varepsilon_{12}}{zkT}\right), \quad (1.30)$$

а вероятность нахождения катиона первого сорта вблизи выбранного центрального катиона второго сорта – формулой

$$W_{21} = C\phi \exp\left(-\frac{\varepsilon_{21}}{zkT}\right), \quad (1.31)$$

Наконец, вероятность того, что оба узла заполнены катионами второго сорта

$$W_{22} = C\phi^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{22}}{zkT}\right), \quad (1.32)$$

Конфигурационный параметр раствора \bar{X} выберем таким образом, чтобы $z\bar{X}$ представляло собой среднее число связей катионов первого сорта с анионами, когда в ближайшем катионном слое катионы второго сорта. Очевидно, что число связей катионов второго сорта с анионами при расположении в ближнем катионном слое катионов первого сорта также будет $z\bar{X}$. Тогда среднее число связей катионов первого сорта с анионами при ближайшем катионном слое заполненного катионами первого сорта будет

$$zN_1 - z\bar{X} = z(N_1 - \bar{X}),$$

а число связей катионов второго сорта с анионами при заполнении ближайшего катионного слоя катионами второго сорта

$$zN_2 - z\bar{X} = z(N_2 - \bar{X}),$$

где N_1 и N_2 – числа катионов первого и второго сорта в растворе.

Энергия раствора

$$E = z(N_1 - \bar{X})\frac{\varepsilon_{11}}{z} + z(N_2 - \bar{X})\frac{\varepsilon_{22}}{z} + z\bar{X}\left(\frac{\varepsilon_{12}}{z} + \frac{\varepsilon_{21}}{z}\right). \quad (1.33)$$

Здесь $\frac{\varepsilon_{ij}}{z}$ – энергия, приходящаяся на одну связь центрального катиона i с анионами, когда в ближайшем катионном слое находится катион j .

$$\frac{\bar{X}^2}{(N_1 - \bar{X})(N_2 - \bar{X})} = \eta, \quad (1.34)$$

где

$$\eta = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}}{zkT}\right) = \exp\left(\frac{Q_{12}}{zRT}\right). \quad (1.35)$$

Уравнение (1.34) называется условием «квазихимического» равновесия.

Свободную энергию и другие термодинамические характеристики раствора можно получить, представив конфигурационную часть статистической суммы раствора в виде

$$Z = \sum_x g(N_1, N_2, X) \exp\left(-\frac{N_1 E_1 + N_2 E_2 + X Q_{12}}{RT}\right). \quad (1.36)$$

Здесь $g(N_1, N_2, X)$ - число возможных катионных конфигураций, каждой из которых соответствует одинаковая величина конфигурационного параметра раствора X .

Химические потенциалы компонентов описываются соотношениями:

$$\mu_1 = \nu_1 \left(F_1 + RT \ln x_1 + zRT \frac{x_1 - \bar{x}_1}{x_1^2} \right), \quad (1.37)$$

$$\mu_2 = \nu_2 \left(F_2 + RT \ln x_2 + zRT \frac{x_2 - \bar{x}_2}{x_2^2} \right), \quad (1.38)$$

а коэффициенты активности компонентов, определяемые соотношением

$a_i = (x_i f_i)^{\nu_i}$, будут

$$f_1 = \left(\frac{x_1 - \bar{x}_1}{x_1^2} \right)^z, \quad f_2 = \left(\frac{x_2 - \bar{x}_2}{x_2^2} \right)^z. \quad (1.39)$$

Таким образом, зная из условий квазихимического равновесия концентрационную зависимость параметра \bar{x}_i , можно найти коэффициенты активности и активность компонентов.

На практике в связи со значительными трудностями расчета величин \bar{x}_{ij} (они определяются для конкретного состава расплава путем решения системы

из $P = \frac{k!}{2!(k-2)!}$ трансцендентных уравнений с P числом неизвестных)

квазихимическая теория применяется для ионных систем, в которых число компонентов не превышает трех.

1.7. Теория субрегулярных ионных растворов с общим анионом

Сущность теории состоит в следующем [23]. Допустим, шлак имеет m сортов катионов. Пусть ε_{ij} – энергия связи катиона i с анионом кислорода в шлаке, если следующий катионный слой заполнен только катионами j . В этом случае среднюю энергию связи катиона i с анионом можно принять с учетом доли соседнего катиона x_j

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^m x_j \varepsilon_{ij}. \quad (1.40)$$

С учетом возможности нахождения в «катионной подрешетке» оксидного расплава любого катиона молярная конфигурационная энергия расплава, содержащего m катионов, может быть записана в следующем виде:

$$E = N_0 \sum_{i=1}^m x_i z_i \varepsilon_i = N_0 \sum_{i=1}^m x_i z_i \sum_{j=1}^m x_j \varepsilon_{ij}, \quad (1.41)$$

где N_0 – число Авогадро; z_i – число анионов кислорода в первой координационной сфере соответствующего катиона i , т.е. среднее координационное число катиона i .

Наиболее удачные расчетные формулы удалось получить в предположении, что зависимость координационного числа от состава шлака можно аппроксимировать полиномом второго порядка относительно ионных долей катионов:

$$z_i = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m x_k x_l \alpha_{klj}. \quad (1.42)$$

Если расплав содержит катионы только данного сорта, например, i , то $z_i = \alpha_{ikl}$ – это координационное число катиона в жидком чистом оксиде – компоненте шлака, обозначенном индексом i .

Как и в модели регулярных растворов, конфигурационная молярная энтропия субрегулярных растворов

$$S = -R \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i. \quad (1.43)$$

Тогда конфигурационная свободная энергия расплава для одного моля катионов

$$\begin{aligned}
F = & \sum_{i=1}^m x_i F_i + RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^3 x_j Q_{iiij} + x_i^2 x_j^2 Q_{iijj} + x_i x_j^3 Q_{ijjj}) + \\
& + \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{iijk} + x_i x_j^2 x_k Q_{ijjk} + x_i x_j x_k^2 Q_{ijkk}) + \\
& + \sum_{i=1}^{m-3} \sum_{j=i+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_j x_k x_l Q_{ijkl}.
\end{aligned} \tag{1.44}$$

Дифференцируем уравнение (1.44) по ионной доле одного из катионов и умножив полученный результат на число катионов в молекуле оксида, получаем выражение для химического потенциала компонента s в шлаке:

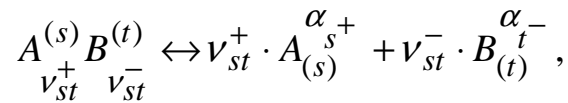
$$\begin{aligned}
\mu_s = & v_s [F_s + RT \ln x_s + \sum_{i=1}^{s-1} (x_i^3 Q_{iiis} + 2x_i^2 x_s Q_{iiss} + 3x_i x_s^2 Q_{iss}) + \\
& + \sum_{i=s+1}^m (3x_s^2 x_j Q_{sssj} + 2x_s x_j^2 Q_{ssjj} + x_j^3 Q_{sjjj} - \\
& - 3 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^3 x_j Q_{iiij} + x_i^2 x_j^2 Q_{iijj} + x_i x_j^3 Q_{ijjj} + \\
& + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} (x_i^2 x_j Q_{iijj} + x_i x_j^2 Q_{ijjs} + 2x_i x_j x_s Q_{ijss}) + \\
& + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m (x_i^2 x_k Q_{iisk} + 2x_i x_s x_k Q_{issk} + x_i x_k^2 Q_{isk}) + \\
& + \sum_{j=s+1}^{m-1} \sum_{k=s+2}^m (2x_s x_j x_k Q_{ssjk} + x_j^2 x_k Q_{sjjk} + x_j x_k^2 Q_{sjkk}) - \\
& - 3 \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=i+2}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{iijk} + x_i x_j^2 x_k Q_{ijjk} + x_i x_j x_k^2 Q_{ijkk}) + \\
& + \sum_{k=j+1}^{s-1} x_i x_j x_k Q_{ijks} + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m x_i x_j x_l Q_{ijsl} + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_k x_l Q_{iskl} + \\
& + \sum_{i=s+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_j x_k x_l Q_{sjkl} - \sum_{i=1}^{m-3} \sum_{j=i+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_j x_k x_l Q_{ijkl}].
\end{aligned} \tag{1.45}$$

Здесь x_i - ионные доли катионов компонентов шлакового расплава; Q_{ijkl} - энергетические параметры теории.

Если оксидный расплав достаточно хорошо описывается в рамках совершенных ионных растворов, то все энергетические параметры $Q_{ijkl} = 0$.

1.8. Обобщенная теория «регулярных» ионных растворов

Суть теории [24] состоит в следующем: вещество $A_{V_{st}^+}^{(s)} B_{V_{st}^-}^{(t)}$ (далее для краткости st) – компонент раствора, оно полностью диссоциировано по уравнению



где V_{st}^+ и V_{st}^- - числа катионов и анионов в молекуле вещества (st); α_s^+ и α_t^- - валентности ионов.

Энтропия смешения определяется произведением числа перестановок катионов между собой и анионов также между собой:

$$\Delta S_{см} = -R \left[\sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij} \right) \ln x_i + \sum_{j=1}^l \left(\sum_{i=1}^k v_{ij}^- \cdot n_{ij} \right) \ln y_j \right], \quad (1.46)$$

где k - число катионов и l - число анионов в растворе:

$$x_i = \frac{\sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}} \quad - \text{ катионная доля } i\text{-го катиона};$$

$$y_j = \frac{\sum_{i=1}^k v_{ij}^- \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}} \quad - \text{ анионная доля } j\text{-го аниона};$$

n_{ij} - число молей вещества (ij) в растворе.

Отклонения реальных ионных растворов от закона совершенных ионных растворов обусловлены двумя причинами: различием величин энергии взаимосвязи катионов и анионов (ΔG) и зависимостью этих энергий связей от

состава раствора (Q). Поэтому избыточную энергию Гиббса G^E ионного раствора и избыточный химический потенциал компонента (st) в растворе μ_{st}^E условно разделим на две части:

$$\mu_{st}^E = \mu_{st}^E(I) + \mu_{st}^E(II),$$

где $\mu_{st}^E(I)$ - избыточный химический потенциал, обусловленный ΔG , а $\mu_{st}^E(II)$ - избыточный химический потенциал, определяемый энергиями взаимообмена Q ионов.

По аналогии с моделью строго регулярного ионного раствора

$$\mu_{st}^E(I) = v_{st}^+ \cdot \xi \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_j \cdot \Delta G_{st}^{ij}, \quad (1.47)$$

где ΔG_{st}^{ij} - энергия Гиббса обменной реакции между соединениями (st) и (ij) с образованием соединений (sj) и (it) в растворе

$$\begin{aligned} & \frac{v_{it}^-}{v_{it}^+} \cdot \frac{1}{v_{st}^+} \begin{bmatrix} A^{(s)} & B^{(t)} \\ v_{st}^+ & v_{st}^- \end{bmatrix} + \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+} \cdot \frac{1}{v_{ij}^+} \begin{bmatrix} A^{(i)} & B^{(j)} \\ v_{ij}^+ & v_{ij}^- \end{bmatrix} = \\ & = \frac{v_{it}^-}{v_{it}^+} \cdot \frac{1}{v_{sj}^+} \begin{bmatrix} A^{(s)} & B^{(j)} \\ v_{sj}^+ & v_{sj}^- \end{bmatrix} + \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+} \cdot \frac{1}{v_{it}^+} \begin{bmatrix} A^{(i)} & B^{(t)} \\ v_{it}^+ & v_{it}^- \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (1.48)$$

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}} = \frac{\sum_{j=1}^l \alpha_j^- y_j}{\sum_{i=1}^k \alpha_i^+ x_i} \quad [4]; \quad (1.49)$$

$\alpha_j^-, \alpha_t^-, \alpha_i^+$ - валентности анионов j и t и катионов i .

$$\Delta G_{st}^{ij} = \Delta G_{ij}^{st} = -\Delta G_{sj}^{it} = -\Delta G_{it}^{sj}. \quad (1.50)$$

Обусловленная энергиями взаимообмена ионов избыточная энергия Гиббса регулярного ионного раствора, содержащего 1 г-ион катионов и 1 г-ион анионов, равна

$$G^E(II) = \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \cdot \sum_{j=1}^l y_j \cdot Q_{im}^{(j)} + \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot Q_{(i)}^{jn}, \quad (1.51)$$

где $Q_{im}^{(j)}$ - энергия взаимобмена соединений (ij) и (mj) с общим анионом (j) ; $Q_{(i)}^{jm}$ - энергия взаимобмена соединений (ij) и (in) с общим катионом (i) .

Учитывая принятые [24] модельные зависимости энергий взаимобмена от состава раствора и температуры, получим

$$Q_{im}^{(j)} = x_i \cdot Q_{im}^{(j,1)}(T) + x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)}(T) + x_i x_m \cdot Q_{im}^{(j,3)}(T); \quad (1.52)$$

$$Q_{(i)}^{jn} = y_j \cdot Q_{(i,1)}^{jn}(T) + y_n \cdot Q_{(i,2)}^{jn}(T) + y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^{jn}(T). \quad (1.53)$$

Вторая часть избыточной энергии Гиббса произвольного количества раствора:

$$\begin{aligned} G^E(II, n_{ij}) = & \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij} \left\{ \sum_{j=1}^l y_i \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \cdot \right. \\ & \cdot [x_i \cdot Q_{im}^{(j,1)}(T) + x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)}(T) + x_i x_m \cdot Q_{im}^{(j,3)}(T)] \left. \right\} + \\ & + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij} \cdot \left\{ \sum_{i=1}^k x_i \cdot \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \cdot \right. \\ & \cdot [y_j \cdot Q_{(i,1)}^{jn}(T) + y_n \cdot Q_{(i,2)}^{jn}(T) + y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^{jn}(T)] \left. \right\}. \end{aligned} \quad (1.54)$$

Вычисляя производную $\frac{\partial G^E(II, n_{ij})}{\partial n_{st}}$, получим

$$\begin{aligned} \mu_{st}^E(II) = & v_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^l y_j \cdot \left[\sum_{i=1}^{s-1} (x_i^2 \cdot Q_{is}^{(j,1)} + 2x_i x_s \cdot Q_{is}^{(j,2)} + 2x_i^2 x_s \cdot Q_{is}^{(j,3)}) + \right. \\ & + \sum_{m=s+1}^k (2x_s x_m \cdot Q_{sm}^{(j,1)} + x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,2)} + 2x_s x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,3)}) - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \cdot (2x_i \cdot \\ & \cdot Q_{im}^{(j,1)} + 2x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)} + 3x_i x_m \cdot Q_{im}^{(j,3)}) \left. \right] + v_{st}^- \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{t-1} (y_j^2 \cdot Q_{(i,1)}^{jt} + \right. \\ & + 2y_j y_t \cdot Q_{(i,2)}^{jt} + 2y_j^2 y_t \cdot Q_{(i,3)}^{jt}) + \sum_{n=t+1}^l (2y_t y_n \cdot Q_{(i,1)}^{tn} + y_n^2 \cdot Q_{(i,2)}^{tn} + \\ & \left. 2y_t y_n^2 \cdot Q_{(i,3)}^{tn} - \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n (2y_j \cdot Q_{(i,1)}^{jn} + 2y_n \cdot Q_{(i,2)}^{jn} + 3y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^{jn}) \right]. \end{aligned} \quad (1.55)$$

В целом химический потенциал компонента (st) ионного раствора

$$\mu_{st} = \mu_{st}^{\circ} + RT \ln(x_s^{V_{st}^+} \cdot y_t^{V_{st}^-}) + \mu_{st}^E(I) + \mu_{st}^E(II). \quad (1.56)$$

Как и в модели строго регулярного раствора, формулы обобщенной теории «регулярных» растворов прогнозируют термодинамические свойства многокомпонентных растворов по свойствам граничных двойных систем.

1.9. Полимеризационная теория шлаковых расплавов

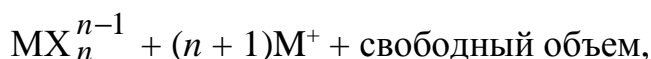
Предположение о наличии в силикатных расплавах кремнекислородных анионов разной степени сложности, находящихся в равновесии друг с другом и ионом кислорода, позволило О.А. Есину и К. Массону разработать полимерную теорию шлаковых расплавов [25]. В простейшем варианте этой теории предполагается образование только линейных комплексов, без учета образования кольцевых структур и разветвленных цепей. При этом в таких полимеризованных ионных растворах можно выделить три неэквивалентные структурные позиции иона кислорода. Во-первых, это анион кислорода, расположенный в общей вершине двух тетраэдров и взаимодействующих с двумя катионами кремния. Его называют мостиковым и в структуре комплекса ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) обозначают O° . Во-вторых, анион кислорода, расположенный в вершине тетраэдра и имеющий по соседству катион металла Me^{2+} , обозначающий основной оксид. Его называют концевым и в структуре комплекса ($\text{Si} - \text{O} - \text{Me}^{2+}$) обозначают O^- . В-третьих, анион кислорода, связанный с катионами металла Me^{2+} в структуре типа ($\text{Me}^{2+} - \text{O} - \text{Me}^{2+}$). Его называют свободным и обозначают O^{2-} . В рамках рассматриваемой полимерной модели концентрация свободных ионов кислорода является важнейшей характеристикой расплава, т.к. она характеризует основность шлака, окислительно-восстановительные свойства расплава и другие термодинамические характеристики системы.

При высоких концентрациях SiO_2 в шлаках большая доля ионов кислорода находится в мостиковой позиции, т.е. образуются сложные кремнекислородные комплексы, причем чем более сложные, тем больше кремнезема в расплаве.

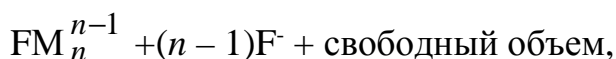
Наоборот, введение оксида, обладающего основными свойствами MeO , структурными единицами которого являются ионы O^{2-} и Me^{2+} , вызывает распад сложных кремнекислородных комплексов на более простые.

1.10. Автокомплексная модель М.В. Смирнова, О. Шабанова

Данная теория [26] предложена для галогенидов щелочных металлов. Согласно теории, ионная структура расплавленных галогенидов может быть представлена как



где $\text{M} - \text{Li, Na, K, Rb и Cs}$, а $\text{X} - \text{F, Cl, Br и I}$. Для фторидов K, Rb и Cs структура



Положения, заложенные в автокомплексную теорию, успешно использованы для определения различных термодинамических и теплофизических характеристик индивидуальных галогенидов и их смесей [27 – 29].

1.11. Модели ассоциированных жидкостей

В настоящее время различные варианты модели идеального ассоциированного раствора, впервые предложенного И. Пригожиным и Р. Дефаем [30], получили широкое распространение в первую очередь для описания фаз переменного состава с сильным взаимодействием компонентов [20, 31 – 35].

Этому способствовало достигнутое на основе прямых экспериментальных исследований и наблюдений [36] понимание того, что в фазах переменного состава вследствие энергетической неравноценности и различных размеров «простых» атомов и ионов разной природы возможно образование различных более сложных группировок, которые приводят к понижению потенциальной энергии системы, т.е. к более термодинамически стабильному состоянию. Суть теории состоит в том, что:

1) Энергия связи между отдельными составляющими раствора, представленными в виде группировок, пренебрежимо малы по сравнению с

энергиями связи атомов (ионов) в самой группировке, т.е. энергия их смешения примерно нулевая;

2) энтропия смешения рассчитывается как для идеальных растворов с учетом всех составляющих.

Основанными проблемами при использовании модели являются следующие [30]: необходимо знать состав ассоциатов (группировок), их концентрации в растворе, а также энергетические и энтропийные характеристики ассоциатов.

В своих работах А.И. Зайцев и Б.М. Могутов [37] предложили теорию жидкого шлака, основанную на концепции ассоциированных растворов. В данной теории принимается, что структурными единицами шлаковых расплавов являются неассоциированные молекулы компонентов, гетеромолекулярные ассоциативные комплексы (CAS_2 , N_2S , KS_2 , C_2A , MS и другие) и полимерные структуры SiO_2 . (здесь используются обозначения $F1 = CaF_2$; $C = CaO$; $A = Al_2O_3$; $M = MnO$; $N = Na_2O$; $K = K_2O$; $S = SiO_2$). Последние включают кремний-кислородные сетки различных размеров и конфигураций (S_w , $2 \leq w \leq \infty$) и кремний-кислородные образования, соединенные в ассоциативными комплексами, например с AS (AS_y , $2 \leq y \leq \infty$), NS_2 или CAS_2 (NS_z , CAS_z , $3 \leq z \leq \infty$). Такой выбор структурных единиц расплава имеет определенное экспериментальное обоснование. В результате дифракционных исследований, обзор которых приведен в монографии [38], в расплавленных смесях оксидов кроме трехмерных сеток SiO_2 были обнаружены микрогруппировки различных типов, в частности Na_2O , $Na_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$, SiO_2 в растворе $Na_2O - SiO_2$; FeO , SiO_2 и $FeO \cdot 2SiO_2$ в $FeO - SiO_2$; MnO , SiO_2 и $2MnO \cdot SiO_2$ в $MnO - SiO_2$; MgO , SiO_2 , $2MgO \cdot SiO_2$ и $MgO \cdot SiO_2$ в $MgO - SiO_2$. Все ассоциативные и полимерные комплексы ведут себя как неизвестные частицы, находясь в динамическом равновесии с неассоциированными частицами, которые подчиняются закону действия масс. Компоненты ассоциированного раствора связаны лишь слабыми молекулярными силами и распределены статистически.

В соответствии с концепцией ассоциированных растворов энергию Гиббса образования шлакового расплава выражают уравнением:

$$\Delta_f G = \sum_I n(I) \Delta_f G_m^0(I) + RT \left\{ \sum_{J_1} n(J_1) \ln[x(J_1)] + \sum_I n(I) \ln[x(I)] \right\} - \sum_{w=2}^{\infty} n^0(S_w) \Delta_f G_m^0(S_w) - RT \sum_{w=2}^{\infty} n^0(S_w) \ln[x^0(S_w)] + \Delta_f G^E, \quad (1.57)$$

Где I обозначает любую ассоциативную или полимерную частицу, J_1 - любую неассоциированную молекулу; выражение $\Delta_f G_m^0(I) = -RT \ln K(I) = \Delta_f H_m^0(I) - T \Delta_f S_m^0(I)$ описывает мольную энергию Гиббса образования ассоциативного или полимерного комплекса I через константу равновесия соответствующей реакции ассоциации или полимеризации $K(I)$, $n(I)$, $x(I)$, $n(J_1)$, $x(J_1)$ обозначают количества вещества и мольные доли ассоциированных, полимерных и неассоциированных частиц: $n^0(S_w)$ и $x^0(S_w)$ – количества вещества и мольные доли полимерных структур в чистом жидком диоксиде кремния; $\Delta_f G^E$ – избыточная энергия Гиббса смешения раствора, обусловленная взаимодействием компонентов ассоциированного раствора и разностью между объемами неассоциированных, ассоциированных и полимерных частиц. Для описания избыточной части энергии смешения для сложного расплава $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ использовали выражение:

$$\Delta_f G^E = \sum_{p,q,r,v} \frac{L_{p,q,r,v} [n(Fl)]^p [n(C)]^q [n(A)]^r [n(S)]^v}{[n(Fl) + n(C) + n(A) + n(S)]^{[p+q+r+v-1]}}. \quad (1.58)$$

Здесь $n(Fl)$, $n(C)$, $n(A)$, $n(S)$ – количества вещества компонентов раствора, а $L_{p,q,r,v}$ - параметры, зависящие от температуры.

Активности компонентов в растворе определяются как произведения мольной доли неассоциированных молекул на соответствующий коэффициент активности:

$$a(A) = \gamma(A)x(A_1); a(C) = \gamma(C)x(C_1); \\ a(Fl) = \gamma(Fl)x(Fl_1); a(S) = \gamma(S)x(S_1) / x^0(S_1); \quad (1.59)$$

Здесь $x^0(S_1)$ – концентрация неассоциированных молекул SiO_2 в чистом жидком диоксиде кремния.

Расплавы CaO – Al₂O₃ характеризуются сильным межчастичным взаимодействием, причем жидкие шлаки, по составу относящиеся к середине системы, имеют склонность к стеклованию, хотя ни один из чистых компонентов не образует стекол. Все это указывает на процессы ассоциации компонентов в расплавах CaO – Al₂O₃. О протекании ассоциации свидетельствует специфическая форма зависимостей ряда физико-химических свойств, вязкости и электропроводности, от состава в интервале от 30 до 50 мол. % Al₂O₃. В соответствии с этим представляется возможность описания термодинамических свойств расплавов CaF₂ – CaO – Al₂O₃ с помощью модели ассоциированных растворов [39]. Такое описание может быть проведено в предположении образования в растворе комплексов C₂A и CA, а также мономерных молекул C₁, A₁ и Fl₁. При этом энергию Гиббса образования такого раствора можно представить уравнением

$$\Delta_f G = n_{CA} \cdot C_{CA}^o + n_{C_2A} \cdot C_{C_2A}^o + RT\{n_{C_1} \cdot \ln x_{C_1} + n_{A_1} \cdot \ln x_{A_1} + n_{Fl_1} \cdot \ln x_{Fl_1} + n_{CA} \cdot \ln x_{CA} + n_{C_2A} \cdot \ln x_{C_2A}\} + \Delta_f G^{ex'}, \quad (1.60)$$

где $\Delta G_{CA}^o = -RT \ln K_1 = \Delta H_{CA}^o - T\Delta S_{CA}^o$; $\Delta G_{C_2A}^o = -RT \ln K_2 = \Delta H_{C_2A}^o - T\Delta S_{C_2A}^o$ - энергии Гиббса образования одного моля комплексов CA и C₂A соответственно;

$\Delta_f G^{ex'}$ - изменение энергии Гиббса, обусловленное взаимодействием между компонентами ассоциированного раствора. Для величины $\Delta_f G^{ex'}$ использовали выражение

$$\Delta_f G^{ex'} = L_1 \cdot \frac{n_C \cdot n_{Fl}}{n} - B_1 \cdot \frac{n_C^2 \cdot n_{Fl}^2}{n^3} + L_2 \cdot \frac{n_A \cdot n_{Fl}}{n} - B_2 \cdot \frac{n_A \cdot n_{Fl}^2}{n^2}, \quad (1.61)$$

в котором учитывается взаимодействие молекул A₁ и Fl₁, C₁ и Fl₁ (n представляет общее число молей исходных компонентов A, C и Fl). Параметры L_1 , B_1 , L_2 , B_2 являются температурозависящими и используются для описания термодинамических свойств расплавов, соответствующих двойным подсистемам. Физический смысл выражения (1.61) заключается в предположении, что

взаимодействие частиц CaF_2 , с молекулами CaO и Al_2O_3 является независимым от того обстоятельства, входят ли они в состав, образующихся ассоциативных комплексов, или существуют в свободном виде. Это предположение кажется разумным для тройной системы, в которой в одной из двойных подсистем наблюдается сильное взаимодействие между компонентами, а в двух других отмечены большие положительные отклонения от идеального поведения и даже стремление образующихся в них расплавов к расслаиванию.

1.12. Статистическая термодинамика фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему

Коллективная электронная система характерна для широкого класса веществ и растворов, находящихся в конденсированном состоянии: металлов, солей, оксидов, сульфатов. В отличие от молекулярных веществ и растворов (газов, органических соединений) в конденсированных фазах рассматриваемых веществ не могут быть четко в более или менее самостоятельные молекулы химических и ионов. В них фаза представляет собой единую систему.

В теории А.Г. Пономаренко [40] в качестве компонента системы (или фазы) выбраны не химические соединения, а элементы периодической системы, и структурными единицами фазы при статистических расчетах считаются атомы. Поэтому состав фазы выражается в атомных долях. Принимается, что электроны всех атомов (ионов) фазы образуют единую квантово-механическую систему. Считается, что атомы одного сорта занимают в решетке фазы энергетически эквивалентные позиции.

В теории предпринята попытка при введении ряда допущений выразить термодинамические свойства раствора через конфигурационную составляющую интеграла состояний – конфигурационную сумму Q . Другими словами принимается, что при статистической оценке избыточной свободной энергии раствора (свободной энергии образования раствора) ΔF существенной оказывается лишь конфигурационная часть интеграла состояний системы –

конфигурационная сумма Q , которая связывается с возможностью различных вариантов пространственного размещения атомов (ядер) в узлах решетки:

$$Q = \sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \quad (1.60)$$

где ε_j - энергия системы, отвечающая j -й конфигурации.

Минимальной энергии системы ε_0 (от нее отсчитываются все ε_j) отвечает конфигурация, в которой атомы различных сортов максимально симметрично распределяются в пространстве. При этом наилучшим образом удовлетворяется стремление атомов каждого сорта иметь таких соседей, приводящих к минимуму свободной энергии системы. Такой идеальный порядок мог бы быть устойчивым вблизи абсолютного нуля, если бы фаза при этом оставалась гомогенной. При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, указанный порядок частично нарушается в результате обмена местами разнородных атомов. Каждая перестановка пары различных атомов означает возникновение новой конфигурации и изменение энергии фазы.

Химический потенциал в теории Пономаренко вычисляется по следующей формуле:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln C_i - RT \cdot \ln\left(\frac{\Pi}{e \cdot \chi_i}\right)^{\frac{\Pi}{RT}} \cdot \sum_{j=1}^k C_j \cdot \exp\left(-\frac{E_{ij}}{RT}\right), \quad (1.61)$$

где $\Pi = \prod_{i=1}^k \varkappa_i^{C_i}$; \varkappa_i – электроотрицательность; k – полное число компонентов.

Соответственно, активность компонента i -го сорта будет равна:

$$a_i = C_i \left[\left(\frac{\Pi}{e \cdot \chi_i} \right)^{\frac{\Pi}{RT}} \cdot \sum_{j=1}^k C_j \cdot \exp\left(-\frac{E_{ij}}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (1.62)$$

Таким образом, зная атомарный состав раствора, с использованием величин электроотрицательностей атомов можно найти активность атомов в растворе, а затем – активности интересующих нас соединений в растворе по формуле:

$$a_{ij} = a_i^{v_i} \cdot a_j^{v_j} \quad (1.63)$$

1.13. Методы термодинамического моделирования

Моделирование химических процессов в реагирующих системах является основой для рассмотрения других процессов, таких как тепломассообмен и динамика рабочей среды в реакторе. Даже моделирование химических процессов в реакторе с идеально перемешанными реагентами в приближении термодинамического равновесия дает обширную информацию об уровне температур в реакторе, составе продуктов реакции, влиянии условий в реакторе и состава исходных реагентов на выход продуктов реакции. В настоящее время разработаны и нашли широкое применение физико-химические и математические основы моделирования химических процессов в приближении термодинамического равновесия как для идеальных, так и для реальных многокомпонентных и многофазных систем [41-57]. Можно выделить два обширных класса методов моделирования химических и фазовых равновесий – методы, основанные на использовании закона действующих масс при заданном наборе химических реакций и фазовых превращений и методы, основанные на вариационных принципах термодинамики. Сравнительные характеристики этих подходов рассматриваются в работах [41, 45, 48, 52]. Большое распространение в настоящее время получили методы, основанные на вариационных принципах термодинамики. В качестве примера можно привести принцип минимизации энергии Гиббса системы - Глазов В.М., Павлова Л.М., Zeleznik F.J., Gordon S. [43, 46], минимизации потенциала Коржинского - Карпов И.К., Коржинский Д.С. [55, 56], методы, основанные на поиске максимума энтропии - Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. [42, 45], которые соответствуют равновесному состоянию системы. Эти подходы обладают высокой универсальностью и могут быть применены для нахождения равновесия многокомпонентных и многофазных систем. Авторы работы [45] полагают, что использование метода

термодинамического моделирования будет способствовать решению следующих проблем:

- интенсификации существующих и созданию новых высокотемпературных процессов получения разнообразных целевых продуктов в металлургии, химии, технологии неорганических материалов;

- использованию низкотемпературной плазмы в качестве источника высоких температур;

- прогнозированию результатов высокотемпературного взаимодействия и получения материалов заданного состава;

- резкому сокращению сроков и снижению стоимости исследований и разработки новых технологических процессов.

Область применения методов термодинамического моделирования очень обширна. Это фазовые и химические равновесия в растворах [48], равновесия в геохимических процессах [57], при переработке нефти [58], угля [59 – 62], а также химические процессы в сверхкритической воде и других системах, находящиеся вблизи критической точки [63 – 66], процессы переработки газообразного сырья [67, 68] и получения конденсированных материалов [69, 71], процессы разделения веществ и рафинирования материалов [48, 52, 72, 73], процессы осаждения пленок из газовой фазы [74 – 81], металлургические процессы [42, 45, 50, 51].

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-

2.1. Активности компонентов оксидно-фторидных расплавов

В рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов [24] активности компонентов расплавов шестикомпонентной взаимной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ можно описать уравнением

$$RT \ln a_{st} = RT \ln a_{st}^{cob} + \mu_{st}^E = RT \ln(x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-}) + \mu_{st}^E(I) + \mu_{st}^E(II), \quad (2.1)$$

где

$$\mu_{st}^E(I) = v_{st}^+ \cdot \xi \sum_{i=1}^{k=3} \sum_{j=1}^{l=2} x_i y_j \Delta G_{st}^{ij}, \quad (2.2)$$

а

$$\begin{aligned} \mu_{st}^E(II) = & v_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^{l=2} y_j \cdot \left[\sum_{l=1}^{s-1} (x_i^2 \cdot Q_{is}^{(j,1)} + 2x_i x_s \cdot Q_{is}^{(j,2)} + 2x_i^2 x_s \cdot Q_{is}^{(j,3)}) + \right. \\ & + \sum_{m=s+1}^{k=3} (2x_s x_m \cdot Q_{sm}^{(j,1)} + x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,2)} + 2x_s x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,3)} - \\ & - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^{k=3} x_i x_m \cdot (2x_i \cdot Q_{im}^{(j,1)} + 2x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)} + 3x_i x_m \cdot Q_{im}^{(j,3)})] + \\ & + v_{st}^- \cdot \sum_{i=1}^{k=3} x_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{t-1} (y_j^2 \cdot Q_{(i,1)}^{jt} + 2y_j y_t \cdot Q_{(i,2)}^{jt} + 2y_j^2 y_t \cdot Q_{(i,3)}^{jt}) + \right. \\ & + \sum_{n=t+1}^{l=2} (2y_t y_n \cdot Q_{(i,1)}^{tn} + y_n^2 \cdot Q_{(i,2)}^{tn} + 2y_t y_n^2 \cdot Q_{(i,3)}^{tn}) - \\ & - \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^{l=2} y_j y_n \cdot (2y_j \cdot Q_{(i,1)}^{jn} + 2y_n \cdot Q_{(i,2)}^{jn} + 3y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^{jn})]. \quad (2.3) \end{aligned}$$

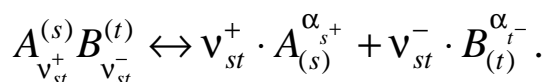
Введем следующие обозначения: Na^+ – первый катион (катионная доля x_1); Ca^{2+} – второй катион (катионная доля x_2); Al^{3+} – третий катион (катионная доля x_3); O^{2-} – первый анион (анионная доля y_1); F^- – второй анион (анионная доля y_2). Их ионные доли

$$x_i = \frac{\sum_{j=1}^{l=2} v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^{k=3} \sum_{j=1}^{l=2} v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}; y_j = \frac{\sum_{i=1}^{k=3} v_{ij}^- \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^{k=3} \sum_{j=1}^{l=2} v_{ij}^- \cdot n_{ij}}, \quad (2.4)$$

где n_{ij} – число молей компонента (ij) – вещества (оксида или фторида), содержащего катион i и анион j ; v_{ij}^+ – стехиометрический коэффициент при катионе i в молекуле компонента (ij) ; v_{ij}^- – аналогично, стехиометрический коэффициент при анионе j ; α_i^+ и α_j^- – валентности ионов. Параметр ξ

$$\xi = \frac{\sum_{j=1}^{l=2} \alpha_j^- \cdot y_j}{\sum_{i=1}^{k=3} \alpha_i^+ \cdot x_i} = \frac{2y_1 + y_2}{x_1 + 2x_2 + 3x_3}. \quad (2.5)$$

Вещество $A_{v_{st}^+}^{(s)} B_{v_{st}^-}^{(t)}$ (кратко st) – компонент раствора; считается, что оно полностью диссоциировано по уравнению



Тогда ΔG_{st}^{ij} – стандартная энергия Гиббса обменной реакции между соединениями (st) и (ij) с образованием соединений (sj) и (it) в растворе:

$$\begin{aligned} & \frac{v_{it}^-}{v_{it}^+} \cdot \frac{1}{v_{st}^+} \left[A_{v_{st}^+}^{(s)} B_{v_{st}^-}^{(t)} \right] + \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+} \cdot \frac{1}{v_{ij}^+} \left[A_{v_{ij}^+}^{(i)} B_{v_{ij}^-}^{(j)} \right] = \\ & = \frac{v_{it}^-}{v_{it}^+} \cdot \frac{1}{v_{sj}^+} \left[A_{v_{sj}^+}^{(s)} B_{v_{sj}^-}^{(j)} \right] + \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+} \cdot \frac{1}{v_{it}^+} \left[A_{v_{it}^+}^{(i)} B_{v_{it}^-}^{(t)} \right]. \end{aligned}$$

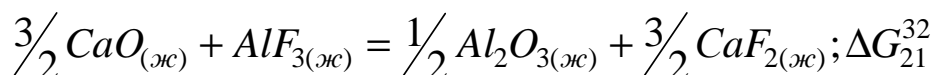
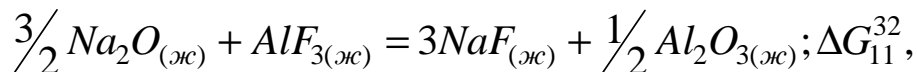
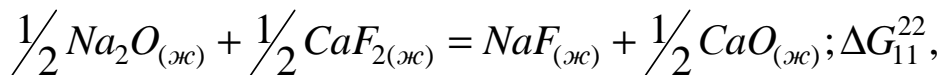
$$\Delta G_{st}^{ij} = \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+} (\Delta G_{it}^0 - \Delta G_{ij}^0) - \frac{v_{it}^+}{v_{st}^+} (\Delta G_{st}^0 - \Delta G_{sj}^0).$$

Здесь ΔG_{ij}^0 – стандартная энергия Гиббса $\frac{1}{v_{ij}^+}$ моля компонента (ij) , т.е. в расчете

на γ – ион катионов. Причем

$$\Delta G_{st}^{ij} = \Delta G_{ij}^{st} = -\Delta G_{sj}^{it} = -\Delta G_{it}^{sj}. \quad (2.6)$$

В исследуемом шестикомпонентном оксидно-фторидном расплаве из трех обменных реакций:



независимыми являются только две. В условиях равновесия лишь четыре компонента из шести являются независимыми, т.е. входят в выражение для правила фаз Гиббса.

Зависимость энергий связей ионов от состава раствора и температуры определяется энергетическими параметрами Q :

$Q_{12}^{(1,1)}(T)$, $Q_{12}^{(1,2)}(T)$ и $Q_{12}^{(1,3)}(T)$ - характеристики расплавов системы $Na_2O - CaO$;

$Q_{13}^{(1,1)}(T)$, $Q_{13}^{(1,2)}(T)$ и $Q_{13}^{(1,3)}(T)$ - характеристики расплавов системы $Na_2O - Al_2O_3$;

$Q_{23}^{(1,1)}(T)$, $Q_{23}^{(1,2)}(T)$ и $Q_{23}^{(1,3)}(T)$ - характеристики расплавов системы $CaO - Al_2O_3$;

$Q_{12}^{(2,1)}(T)$, $Q_{12}^{(2,2)}(T)$ и $Q_{12}^{(2,3)}(T)$ - характеристики расплавов системы $NaF - CaF_2$;

$Q_{13}^{(2,1)}(T)$, $Q_{13}^{(2,2)}(T)$ и $Q_{13}^{(2,3)}(T)$ - характеристики расплавов системы $NaF - AlF_3$;

$Q_{23}^{(2,1)}(T)$, $Q_{23}^{(2,2)}(T)$ и $Q_{23}^{(2,3)}(T)$ - характеристики расплавов системы $CaF_2 - AlF_3$;

$Q_{(1,1)}^{12}(T)$, $Q_{(1,2)}^{12}(T)$ и $Q_{(1,3)}^{12}(T)$ - характеристики расплавов системы $Na_2O - NaF$;

$Q_{(2,1)}^{12}(T)$, $Q_{(2,2)}^{12}(T)$ и $Q_{(2,3)}^{12}(T)$ - характеристики расплавов системы $CaO - CaF_2$;

$Q_{(3,1)}^{12}(T)$, $Q_{(3,2)}^{12}(T)$ и $Q_{(3,3)}^{12}(T)$ - характеристики расплавов системы $Al_2O_3 - AlF_3$.

Выражения (2.2) для компонентов оксидно-фторидного расплава исследуемой системы следующие:

$$\mu_{(Na_2O)_{ж}}^E(I) \equiv \mu_{11}^E(I) = 2 \cdot \xi \cdot y_2 (x_2 \cdot \Delta G_{11}^{22} + x_3 \cdot \Delta G_{11}^{32});$$

$$\begin{aligned}\mu_{(NaF)_{жс}}^E(I) &\equiv \mu_{12}^E(I) = \xi \cdot y_1(x_2 \cdot \Delta G_{12}^{21} + x_3 \cdot \Delta G_{12}^{31}); \\ \mu_{(CaO)_{жс}}^E(I) &\equiv \mu_{21}^E(I) = \xi \cdot y_2(x_1 \cdot \Delta G_{21}^{12} + x_3 \cdot \Delta G_{21}^{32}); \\ \mu_{(CaF_2)_{жс}}^E(I) &\equiv \mu_{22}^E(I) = \xi \cdot y_1(x_1 \cdot \Delta G_{22}^{11} + x_3 \cdot \Delta G_{22}^{31}); \\ \mu_{(Al_2O_3)_{жс}}^E(I) &\equiv \mu_{31}^E(I) = 2 \cdot \xi \cdot y_2(x_1 \cdot \Delta G_{31}^{12} + x_2 \cdot \Delta G_{31}^{22}); \\ \mu_{(AlF_3)_{жс}}^E(I) &\equiv \mu_{32}^E(I) = \xi \cdot y_1(x_1 \cdot \Delta G_{32}^{11} + x_2 \cdot \Delta G_{32}^{21}).\end{aligned}$$

При этом

$$\Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12} = \Delta G_T^o(1), \quad (2.7)$$

$$\Delta G_{11}^{32} = \Delta G_{32}^{11} = -\Delta G_{31}^{12} = -\Delta G_{12}^{31} = \Delta G_T^o(2), \quad (2.8)$$

$$\Delta G_{22}^{31} = \Delta G_{31}^{22} = -\Delta G_{32}^{21} = -\Delta G_{21}^{32} = \Delta G_T^o(3). \quad (2.9)$$

Выражение (2.3) для компонентов исследуемой системы имеет вид:

$$\begin{aligned}\mu_{(Na_2O)_{жс}}^E(II) &\equiv \mu_{11}^E(II) = 2 \cdot y_1[2x_1x_2(1-x_1) \cdot Q_{12}^{(1,1)}(T) + \\ &+ x_2^2(1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)}(T) + x_1x_2^2(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}(T) + 2x_1x_3 \cdot \\ &\cdot (1-x_1) \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + x_3^2(1-2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1x_3^2(2-3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T) - \\ &- 2x_2^2x_3 \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) - 2x_2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) - 3x_2^2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)] + \\ &+ 2y_2[2x_1x_2(1-x_1) \cdot Q_{12}^{(2,1)}(T) + x_2^2(1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)}(T) + \\ &+ x_1x_2^2(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}(T) + 2x_1x_3(1-x_1) \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + \\ &+ x_3^2(1-2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1x_3^2(2-3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T) - \\ &- 2x_2^2x_3 \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) - 2x_2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) - 3x_2^2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)] + \\ &+ x_1[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + \\ &+ y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + x_2[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + \\ &+ y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] +\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + x_3[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]; \tag{2.10}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mu_{(NaF)_{sc}}^E(II) \equiv \mu_{12}^E(II) = & y_1[2x_1x_2(1-x_1) \cdot Q_{12}^{(1,1)}(T) + \\
& + x_2^2(1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)}(T) + x_1x_2^2(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}(T) + 2x_1x_3 \cdot \\
& \cdot (1-x_1) \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + x_3^2(1-2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1x_3^2(2-3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T) - \\
& - 2x_2^2x_3 \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) - 2x_2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) - 3x_2^2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)] + \\
& + y_2[2x_1x_2(1-x_1) \cdot Q_{12}^{(2,1)}(T) + x_2^2(1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)}(T) + \\
& + x_1x_2^2(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}(T) + 2x_1x_3(1-x_1) \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + \\
& + x_3^2(1-2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1x_3^2(2-3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T) - \\
& - 2x_2^2x_3 \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) - 2x_2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) - 3x_2^2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)] + \\
& + x_1[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + 2y_1y_2(1-y_2) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + x_2[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + \\
& + 2y_1y_2(1-y_2) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] + \\
& + x_3[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + 2y_1y_2(1-2y_2) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]; \tag{2.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mu_{(CaO)_{sc}}^E(II) \equiv \mu_{21}^E(II) = & y_1[x_1^2(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)}(T) + \\
& + 2x_1x_2(1-x_2) \cdot Q_{12}^{(1,2)}(T) + x_1^2x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}(T) + 2x_2x_3 \cdot \\
& \cdot (1-x_2) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + x_3^2(1-2x_2) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_2x_3^2(2-3x_2) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T) - \\
& - 2x_1^2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) - 2x_1x_3^2 \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) - 3x_1^2x_3^2 \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + y_2[x_1^2(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)}(T) + 2x_1x_2(1-x_2) \cdot Q_{12}^{(2,2)}(T) + \\
& + x_1^2x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}(T) + 2x_2x_3(1-x_2) \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + \\
& + x_3^2(1-2x_2) \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2x_3^2(2-3x_2) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T) - \\
& - 2x_1x_3 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) - 2x_1x_3^2 \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) - 3x_1^2x_3^2 \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)] + \\
& + x_1[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + x_2[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + \\
& + y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] + \\
& + x_3[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]; \tag{2.12}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mu_{(CaF_2)_{\text{жс}}}^E(II) \equiv \mu_{22}^E(II) = y_1[x_1^2(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)}(T) + \\
& + 2x_1x_2(1-x_2) \cdot Q_{12}^{(1,2)}(T) + x_1^2x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}(T) + 2x_2x_3 \cdot \\
& \cdot (1-x_2) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + x_3^2(1-2x_2) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_2x_3^2(2-3x_2) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T) - \\
& - 2x_1^2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) - 2x_1x_3^2 \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) - 3x_1^2x_3^2 \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + \\
& + y_2[x_1^2(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)}(T) + 2x_1x_2(1-x_2) \cdot Q_{12}^{(2,2)}(T) + \\
& + x_1^2x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}(T) + 2x_2x_3(1-x_2) \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + \\
& + x_3^2(1-2x_2) \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2x_3^2(2-3x_2) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T) - \\
& - 2x_1^2x_3 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) - 2x_1x_3^2 \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) - 3x_1^2x_3^2 \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)] + \\
& + 2x_1[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + 2y_1y_2(1-y_2) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + 2x_2[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + \\
& + 2y_1y_2(1-y_2) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2x_3[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + 2y_1y_2(1-2y_2) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]; \tag{2.13}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mu_{(Al_2O_3)_{\text{oc}}}^E(II) \equiv \mu_{31}^E(II) = 2y_1[x_1^2(1-2x_3) \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + \\
& + 2x_1x_3(1-x_3) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T) + x_2^2 \cdot \\
& \cdot (1-2x_3) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + 2x_2x_3(1-x_3) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_2^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T) - \\
& - 2x_1^2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,1)}(T) - 2x_1x_2^2 \cdot Q_{12}^{(1,2)}(T) - 3x_1^2x_2^2 \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + \\
& + 2y_2[x_1^2(1-2x_3) \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + 2x_1x_3(1-x_3) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + \\
& + x_1^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T) + x_2^2(1-2x_3) \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + \\
& + 2x_2x_3(1-x_3) \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T) - \\
& - 2x_1^2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,1)}(T) - 2x_1x_2^2 \cdot Q_{12}^{(2,2)}(T) - 3x_1x_2^2 \cdot Q_{12}^{(2,3)}(T)] + \\
& + 3x_1[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + 3x_2[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + \\
& + y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] + \\
& + 3x_3[2y_1y_2(1-y_1) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + y_2^2(1-2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1y_2^2(2-3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]; \tag{2.14}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mu_{(AlF_3)_{\text{oc}}}^E(II) \equiv \mu_{32}^E(II) = y_1[x_1^2(1-2x_3) \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + \\
& + 2x_1x_3(1-x_3) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T) + x_2^2 \cdot \\
& \cdot (1-2x_3) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + 2x_2x_3(1-x_3) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_2^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T) - \\
& - 2x_1^2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,1)}(T) - 2x_1x_2^2 \cdot Q_{12}^{(1,2)}(T) - 3x_1x_2^2 \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + y_2[x_1^2(1-2x_3) \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + 2x_1x_3(1-x_3) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + \\
& + x_1^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T) + x_2^2(1-2x_3) \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + \\
& + 2x_2x_3(1-x_3) \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T) - \\
& - 2x_1^2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,1)}(T) - 2x_1x_2^2 \cdot Q_{12}^{(2,2)}(T) - 3x_1x_2^2 \cdot Q_{12}^{(2,3)}(T)] + \\
& + 3x_1[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + 2y_1y_2(1-y_2) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + 3x_2[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + \\
& + 2y_1y_2(1-y_2) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] + \\
& + 3x_3[y_1^2(1-2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + 2y_1y_2(1-y_2) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1^2y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]. \tag{2.15}
\end{aligned}$$

Стандартное состояние при описании активностей компонентов оксидно-фторидных расплавов – чистый жидкий (переохлажденный) компонент при заданной температуре.

2.2. Прямая и обратная термодинамические задачи при моделировании фазовых равновесий с участием оксидно-фторидных расплавов

Прямая задача термодинамического моделирование – это расчет диаграмм фазового равновесия или диаграмм состояния, которые показывают фазовый состав расплава в зависимости от температуры и концентрации. Диаграммы фазового равновесия характеризуют окончательное или предельное состояние системы, когда все превращения в ней произошли и полностью закончились. Это состояние расплава зависит от внешних условий (давления, температуры и других) и характеризуется числом и составом образовавшихся фаз. Закономерность изменения числа фаз в гетерогенной системе определяется законом равновесия фаз или правилом фаз Гиббса [82]:

$$f = \kappa + 2 - \Phi, \tag{2.16}$$

где f - число термодинамических степеней свободы, или вариантность системы, т.е. количество параметров (температура, давление, концентрации компонентов в фазах), которые являются независимыми и должны быть указаны исследователем, чтобы полностью определить равновесное состояние системы; k - число компонентов, т.е. число индивидуальных веществ, необходимых и достаточных для образования любой фазы системы; 2 - число внешних факторов (давление, температура); Φ - число фаз, находящихся в равновесии.

Правило фаз Гиббса дает классификацию реальных систем по числу компонентов (индивидуальные вещества, двойные, тройные сплавы и т.д.), числу фаз (однофазные, двухфазные, трехфазные системы и т.д.) и числу термодинамических степеней свободы (инвариантные, моновариантные, бивариантные состояния системы и т.д.).

Общая теория диаграмм состояния [83] включает в себя ряд проблем: анализ, прогнозирование, расчет, а для многокомпонентных систем и разработку методов изображения. Термодинамическим расчетам сечений фазовых диаграмм исследуемых систем предшествует критическая оценка имеющейся информации об энергиях Гиббса реакций образования соединений, а также термодинамических свойств нестехиометрических фаз, согласование или расчет термодинамических параметров.

В основе анализа равновесий в гетерогенных системах лежат два равнозначных подхода, базирующихся на методе Гиббса [82]. Применение того или другого определяется соображениями удобства.

Первый метод расчета равновесий заключается в нахождении минимума энергии Гиббса системы. Если система состоит из k компонентов и содержит Φ фаз, то его мольная энергия Гиббса может быть представлена соотношением [84]:

$$G_m = \sum_{j=1}^{\Phi} \alpha_j G_m^{\phi_j}, \quad (2.17)$$

где α_j - доля фазы ϕ_j ; $G_m^{\phi_j}$ - мольная энергия Гиббса образования фазы:

$$G_m^{\phi_j} = \sum_{i=1}^k x_i^{\phi_j} \cdot \mu_i^{\phi_j}. \quad (2.18)$$

Здесь $x_i^{\phi_j}$ - мольные доли компонентов i в фазе ϕ_j ; $\mu_i^{\phi_j}$ - их химические потенциалы. Естественно, что $\sum_{j=1}^{\phi} \alpha_j = 1$, а $\sum_{i=1}^k x_i^{\phi_j} = 1$. Соотношения, связывающие суммарный (валовой) состав системы с концентрациями компонентов в каждой из фаз:

$$x_i = \sum_{j=1}^{\phi} \alpha_j \cdot x_i^{\phi_j}. \quad (2.19)$$

Видно, что уравнения (2.19) линейны относительно величины α_j , что позволяет вычислить доли каждой из фаз стандартными методами решения систем линейных алгебраических уравнений.

Соответственно, термодинамический расчет сводится к нахождению минимума функции (2.17), которая в изобарно-изотермических условиях с учетом равенства суммы мольных долей в каждой из фаз единице содержит $\Phi(k-1)$ переменных. Для отыскания минимума энергии Гиббса системы может быть использован метод множителей Лагранжа [42]. Это общий математический прием нахождения экстремума функции двух или большего числа действительных переменных.

Для этого составляется вспомогательная функция Лагранжа:

$$L = G_m + \sum_{l=1}^s \lambda_l \cdot \Psi_l(P, T, \{x_i^{\phi_j}\}), \quad (2.20)$$

где G_m – молярная энергия Гиббса системы, определяемая выражением (2.17); Ψ_l – дополнительные условия, или уравнения связи, ограничивающие области допустимых значений переменных, например условия нормировки составов фаз; λ_l – множители Лагранжа; s – число уравнений связи. Если энергия Гиббса системы имеет экстремум, то производные от G_m и L по любой переменной должны быть равны нулю. В общем случае переменными уравнений (2.17) и (2.20) могут быть давление, температура и мольные доли всех компонентов во всех

Первые два уравнения являются условиями термического и механического равновесия системы, а остальные определяют условия равновесного распределения каждого компонента по всем фазам системы.

Расчеты равновесий с участием химических соединений (интерметаллидов, оксидов, карбидов, нитридов, гидридов) также могут быть выполнены вторым методом, однако в этом случае требуется меньшее количество термодинамических данных. Дополнительные условия равновесия – законы действующих масс (выражения для констант равновесия) независимых химических реакций, протекающих в системе.

В качестве нулевого приближения к общей теории конденсированных растворов используют теорию регулярных растворов:

$$G^E = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m N_i N_j Q_{ij}, \quad (2.23)$$

где G^E – избыточная молярная энергия Гиббса раствора; N_i и N_j – мольные доли компонентов; Q_{ij} – энергия взаимообмена (смешения).

В реальных системах зависимости энергий смешения компонентов от состава и температуры получаем путем разложения функций $Q_{ij}(N_i, N_j)$ и $Q_{ij}(T)$ в ряд Тейлора. Если ограничиться несколькими первыми членами ряда

$$Q_{ij}(N_i, N_j) = Q_{ij}^{(1)} N_i + Q_{ij}^{(2)} N_j + Q_{ij}^{(3)} N_i N_j + Q_{ij}^{(4)} N_i^2 + \dots, \quad (2.24)$$

то получится представление функции $Q_{ij}(N_i, N_j)$ полиномом. В свою очередь каждый из параметров $Q_{ij}^{(1)}, Q_{ij}^{(2)}, Q_{ij}^{(3)}, \dots, Q_{ij}^{(k)}$ может зависеть от температуры:

$$Q_{ij}^{(k)}(T) = \omega_{ij}^{(k)} + \eta_{ij} T^{(k)} + \xi_{ij}^{(k)} T^2 + \dots, \quad (2.25)$$

Многочлены (2.24) и (2.25) – приближенное выражение неизвестной функции $Q_{ij}(N_i, N_j, T)$. Качество приближения определяется величиной остатка рядов – той его части, которая отбрасывается. Чтобы наше приближение удовлетворительно описывало термодинамические свойства раствора, нужно, чтобы остаток был невелик по сравнению с ошибкой экспериментов. Тогда дальнейшее уточнение функции теряет смысл.

Как показывает математическая обработка экспериментальных данных, для двойных систем достаточно максимум трех параметров $Q_{ij}^{(1)}$, $Q_{ij}^{(2)}$, $Q_{ij}^{(3)}$, чтобы в большинстве случаев корректно аппроксимировать термодинамические функции смешения системы. Поэтому конфигурационную энергию взаимодействия компонентов в дальнейшем будем представлять тремя членами разложения ряда (2.24), а избыточную энергию Гиббса любой конденсированной фазы с областью гомогенности будем описывать уравнением [24]:

$$G^E(N_i, N_j, T) = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m N_i N_j [N_i Q_{ij}^{(1)}(T) + N_j Q_{ij}^{(2)}(T) + N_i N_j Q_{ij}^{(3)}(T)], \quad (2.26)$$

где $Q_{ij}^{(1)}$ и $Q_{ij}^{(2)}$ – термодинамические характеристики областей регулярности двойной системы вблизи чистых компонентов; $Q_{ij}^{(3)}$ – параметр, учитывающий отклонения системы от регулярности. Откуда для молекулярного раствора

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_s = \mu_s^E = & \sum_{i=1}^{s-1} (N_i^2 Q_{is}^{(1)} + 2N_i N_s Q_{is}^{(2)} + 2N_i^2 N_s Q_{is}^{(3)}) + \\ & + \sum_{j=s+1}^m (2N_s N_j Q_{sj}^{(1)} + N_j^2 Q_{sj}^{(2)} + 2N_s N_j^2 Q_{sj}^{(3)}) - \\ & - \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m N_i N_j (2N_i Q_{ij}^{(1)} + 2N_j Q_{ij}^{(2)} - 3N_i N_j Q_{ij}^{(3)}), \end{aligned} \quad (2.27)$$

где μ_s^E и γ_s – избыточный химический потенциал и коэффициент активности компонента s раствора.

Оценка значений энергетических параметров $Q_{ij}^{(k)}$ компонентов проводилась путем обработки соответствующих экспериментальных данных для двойных систем методом наименьших квадратов.

Аналогично, обобщенная теория регулярных ионных растворов, для химического потенциала st ионного раствора, содержащего k катионов и l анионов, получается следующее выражение:

$$\mu_{st} = \mu_{st}^{\circ} + RT \ln x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-} + \xi \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_j \Delta G_{st}^{ij} +$$

$$\begin{aligned}
& + v_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^l y_j \cdot [\sum_{i=1}^{s-1} (x_i^2 \cdot Q_{is}^{(j,1)} + 2x_i x_s \cdot Q_{is}^{(j,2)} + 2x_i^2 x_s \cdot Q_{is}^{(j,3)}) + \\
& + \sum_{m=s+1}^k (2x_s x_m \cdot Q_{sm}^{(j,1)} + x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,2)} + 2x_s x_m^2 \cdot Q_{sm}^{(j,3)}) - \\
& - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \cdot (2x_i \cdot Q_{im}^{(j,1)} + 2x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)} + 3x_i x_m \cdot Q_{im}^{(j,3)})] + \\
& + v_{st}^- \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot [\sum_{j=1}^{t-1} (y_j^2 \cdot Q_{(i,1)}^{jt} + 2y_j y_t \cdot Q_{(i,2)}^{jt} + \\
& + 2y_j^2 y_t \cdot Q_{(i,3)}^{jt}) + \sum_{n=t+1}^l (2y_t y_n \cdot Q_{(i,1)}^{tn} + y_n^2 \cdot Q_{(i,2)}^{tn} + 2y_t y_n^2 \cdot Q_{(i,3)}^{tn} - \\
& - \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n (2y_j \cdot Q_{(i,1)}^{jn} + 2y_n \cdot Q_{(i,2)}^{jn} + 3y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^{jn})].
\end{aligned} \tag{2.28}$$

где $Q_{im}^{(j)}$ - энергия взаимообмена соединений (ij) и (mj) с общим анионом (j) ; $Q_{(i)}^{jm}$ - энергия взаимообмена соединений (ij) и (in) с общим катионом (i) .

Отклонения реальных ионных растворов от законов совершенных ионных растворов обусловлены двумя причинами: различием величин энергии взаимосвязи катионов и анионов (ΔG_{st}^{ij}) и зависимостью этих энергий связей от состава раствора (Q) и температуры.

2.3. Функции смешения и избыточные функции оксидно-фторидных расплавов

Молярные функции смешения G_m^M , H_m^M , S_m^M характеризуют изменение этих функций по сравнению с их значениями в стандартном состоянии [85]. 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 [86]:

$$G_m^M = G_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^\circ = RT \sum_{i=1}^k N_i \cdot \ln a_i = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \Delta \mu_i, \tag{2.29}$$

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

$$H_m^M = H_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot H_i^o = -RT^2 \sum_{i=1}^k N_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, N_i} = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \Delta \bar{H}_i, \quad (2.30)$$

$$S_m^M = S_m - \sum_{i=1}^k N_i \cdot S_i^o = -R \sum_{i=1}^k N_i \cdot \ln a_i - RT \sum_{i=1}^k N_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (2.31)$$

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

$$H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}, \quad (2.32)$$

$$S_m^M = - \left(\frac{\partial G_m^M}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (2.33)$$

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 [85]. 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 [18]. 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.

Химический потенциал компонента (st) совершенного ионного раствора

$$\mu_{st}^{cov} = \mu_{st}^{\circ} + RT \ln(x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-}). \quad (2.34)$$

Тогда избыточный химический потенциал оксида или фторида исследуемой системы [81]:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_{st}^{cov} = RT \left(\ln a_i - \ln(x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-}) \right). \quad (2.35)$$

Избыточная энергия Гиббса расплава:

$$G^E = G_m - G_m^{cov} = G_m^M - G_m^{M,cov} = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \mu_i^E. \quad (2.36)$$

Для избыточной энтальпии раствора имеем:

$$H^E = H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}. \quad (2.37)$$

Избыточная энтропия смешения:

$$S^E = S_m - S_m^{cov} = \frac{H^E - G^E}{T} = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (2.38)$$

ГЛАВА 3. ПОДБОР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ «РЕГУЛЯРНОГО» ИОННОГО РАСТВОРА К РАСПЛАВАМ СИСТЕМЫ $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$

3.1. Термодинамические характеристики чистых компонентов

Для подбора энергетических параметров обобщенной модели «регулярного» ионного раствора были использованы термодинамические характеристики чистых компонентов оксидно-фторидного расплава $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ (температуры и теплоты плавления), которые сведены в табл.1.

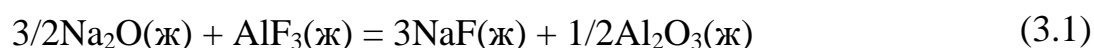
Таблица 1

Термодинамические характеристики чистых компонентов [87]

Соединение	$t_{\text{пл}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/моль}$
NaF	1269	34,25
AlF ₃	1313 [88]	112
α -Na ₂ O	1405	36
β -Na ₂ O	1370	45
γ -Na ₂ O	1357	46,3
Al ₂ O ₃	2327	111,4
CaO	2900	52
CaF ₂	1691	30

3.2. Различия энергий связей катионов и анионов друг с другом (ΔG_{ij}^{st})

Система $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ является четверной взаимной системой, компоненты которой связаны уравнение взаимного превращения:



Стандартная энергия Гиббса реакции (3.1) описывается следующим выражением и зависит от температуры:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ(3.1) &= 3\Delta G_{NaF(ж)}^\circ + 1/2\Delta G_{Al_2O_3(ж)}^\circ - 3/2\Delta G_{Na_2O(ж)}^\circ - \Delta G_{AlF_3(ж)}^\circ + = \\ &= \Delta_r H_T^\circ(3.1) - T\Delta_r S_T^\circ(3.1), \text{ Дж/моль} \end{aligned} \quad (3.2)$$

где $\Delta_r H_T^\circ(3.1)$ - стандартная энтальпия реакции, Дж/моль;

$\Delta_r S_T^\circ(3.1)$ - стандартная энтропия реакции, Дж/(моль·К).

$$\Delta_r G_T^\circ = -T \cdot \Delta_r \Phi_T^\circ + \Delta_r H_0^\circ \quad (3.3)$$

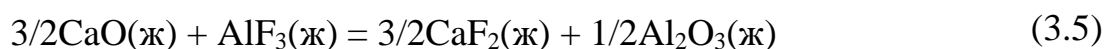
$$\Phi_T^\circ = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = -\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T} + S_T^\circ \quad (3.4)$$

По закону Гесса $\Delta_r \Phi_T^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \Phi_{T,i}^\circ$, $\Delta_r H_0^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \Delta_f H_{o,i}^\circ$, здесь $\Phi_{T,i}^\circ$ - приведенный термодинамический потенциал (приведенная энергия Гиббса) вещества; $\Delta_f H_{o,i}^\circ$ - стандартная энтальпия вещества при 0 К.

Для расчётов $\Delta_r G_T^\circ$ использовали термодинамические параметры, характеризующие процессы плавления оксидов и фторидов натрия и алюминия [87, 89], значения приведённого термодинамического потенциала $\Phi^\circ(T)$ (табл. П1) и стандартных энтальпий веществ $\Delta_f H_o^\circ$ при абсолютном нуле (табл. П2).

Результаты расчётов составили: $\Delta_r G_T^\circ(3.1) = -(455 \pm 5) \cdot 10^3 + (30 \pm 3) \cdot T$, Дж.

Система Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- является четверной взаимной системой, компоненты которой связаны уравнение взаимного превращения:

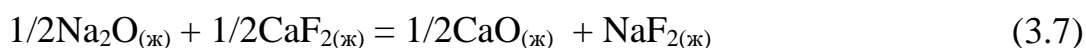


Стандартная энергия Гиббса реакции (3.5) описывается следующим выражением и зависит от температуры:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ(3.5) &= 3/2\Delta G_{CaF_2(ж)}^\circ + 1/2\Delta G_{Al_2O_3(ж)}^\circ - 3/2\Delta G_{CaO(ж)}^\circ - \Delta G_{AlF_3(ж)}^\circ = \\ &= \Delta_r H_T^\circ(3.5) - T\Delta_r S_T^\circ(3.5), \text{ Дж/моль} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Результаты расчётов составили: $\Delta_r G_T^\circ(3.5) = -(279 \pm 5) \cdot 10^3 + (23 \pm 3) \cdot T$, Дж.

Система Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F^- является четверной взаимной системой, компоненты которой связаны уравнение взаимного превращения:



Стандартная энергия Гиббса реакции (3.5) описывается следующим выражением и зависит от температуры:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ(3.7) &= 1/2\Delta G_{\text{CaO}(\text{ж})}^\circ + \Delta G_{\text{NaF}(\text{ж})}^\circ - 1/2\Delta G_{\text{Na}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ - 1/2\Delta G_{\text{CaF}_2(\text{ж})}^\circ = \\ &= \Delta_r H_T^\circ(3.7) - T\Delta_r S_T^\circ(3.7), \text{ Дж/моль} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Результаты расчётов составили $\Delta_r G_T^\circ(3.7) = -(58,5 \pm 1) \cdot 10^3 + (2,45 \pm 0,3) \cdot T$, Дж.

3.3. Зависимости энергий связей ионов от состава расплавов

Энергетические параметры системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ определялись МНК по прямым экспериментальным данным [90], полученным масс-спектрометрическим методом. Первоначально [91] температурная зависимость не учитывалась ($Q_{(3,1)}^{12} = -12000$ Дж/моль; $Q_{(3,2)}^{12} = -34500$ Дж/моль; $Q_{(3,3)}^{12} = 0$ Дж/моль), однако для более точного описания свойств системы необходимо учитывать их зависимости от температуры:

$$Q_{(3,1)}^{12}(T) = 424400 - 287 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(3,2)}^{12}(T) = 682100 - 574 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(3,3)}^{12}(T) = -962200 + 510 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

Параметры системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ подбирались методом МНК по координатам экспериментальных линий ликвидус четверной фазовой диаграммы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaF} - \text{AlF}_3$ [92]. Расчет сначала проводился без учета температурной зависимости [93]:

$$Q_{(1,1)}^{12} = -27000, \text{ Дж/моль}; \quad Q_{(1,2)}^{12} = 11000, \text{ Дж/моль}; \quad Q_{(1,3)}^{12} = -15700, \text{ Дж/моль}.$$

В дальнейшем [94] они были уточнены с учетом их температурных зависимостей:

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

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

$$Q_{(1,3)}^{12}(T) = -758200 + 563 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

Остальные подбирались по экспериментальным фазовым диаграммам [2, 90, 92] и данным калориметрии [95].

Подбор энергетических параметров модели расплава $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ осуществляем по диаграмме состояния системы, по координатам линий ликвидус в областях выделения из расплава чистых компонентов $\text{Na}_2\text{O}_{(т)}$, $\text{CaO}_{(т)}$ (табл. 2)

Таблица 2

Координаты точек линии ликвидус расплава $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$

№ п/п	Фазовое равновесие	$x_1 (\text{Na}^+)$	$x_2 (\text{Ca}^{2+})$	T, K
1	$\text{Na}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Na}_2\text{O}_{(т)}$	0,939	0,061	1380
2	$\text{CaO}_{(ж)} = \text{CaO}_{(т)}$	0,939	0,061	1380
3		0,908	0,092	1500
4		0,828	0,172	1700
5		0,69	0,31	2000
6		0,582	0,418	2200
7		0,375	0,625	2500
8		0,200	0,800	2700
9		0,115	0,885	2800

Равновесие оксида натрия с расплавом можно записать балансовым уравнением



Изменение энергии Гиббса реакции (3.9):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o(3.9) &= -\Delta G_{нл}^{Na_2O} = \Delta H_{нл}^{Na_2O} \cdot (T / T_{нл}^{Na_2O} - 1) = RT \ln a_{Na_2O_{(ж)}} = \\ &= RT \ln x_1^2 + 2x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}(T)]. \end{aligned}$$

Равновесие оксида кальция с расплавом описывается балансовым уравнением



Изменение энергии Гиббса реакции (3.10):

$$\Delta G_T^o(3.10) = -\Delta G_{nl}^{CaO} = \Delta H_{nl}^{CaO} \cdot (T / T_{nl}^{CaO} - 1) = RT \ln a_{CaO_{(ж)}} =$$

$$= RT \ln x_2 + x_1^2 \cdot [(1 - 2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)}(T) + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}(T)].$$

Представляем выражения для энергетических параметров как полином второй степени: $Q_{12}^{(1,1)}(T) = A_1 + B_1 \cdot T + C_1 \cdot T^2$, $Q_{12}^{(1,2)}(T) = A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T^2$, $Q_{12}^{(1,3)}(T) = A_3 + B_3 \cdot T + C_3 \cdot T^2$.

Подставляя координаты точек линии ликвидус в соответствующие уравнения, решаем систему из девяти уравнений с девятью неизвестными $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2, A_3, B_3, C_3$.

Выражения для температурных зависимостей энергетических параметров подсистем составили:

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

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

$Q_{12}^{(1,3)}(T) = -2291300 + 2283 \cdot T - 0,406 \cdot T^2$, Дж/моль - характеристики расплавов системы $Na_2O - CaO$;

Подбор энергетических параметров модели расплава $Na_2O - Al_2O_3$ осуществляем по диаграмме состояния системы, по координатам линий ликвидус в областях выделения из расплава чистых компонентов $Na_2O_{(т)}$, $Al_2O_{3(т)}$ (табл. ПЗ).

Равновесие оксида натрия с расплавом можно записать балансовым уравнением (3.9)

Изменение энергии Гиббса реакции (3.9):

$$\Delta G_T^o(3.9) = -\Delta G_{nl}^{Na_2O} = \Delta H_{nl}^{Na_2O} \cdot (T / T_{nl}^{Na_2O} - 1) = RT \ln a_{Na_2O_{(ж)}} =$$

$$= RT \ln x_1^2 + 2x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)].$$

Равновесие оксида кальция с расплавом описывается балансовым уравнением



Изменение энергии Гиббса реакции (3.11):

$$\Delta G_T^o(3.11) = -\Delta G_{nl}^{Al_2O_3} = \Delta H_{nl}^{Al_2O_3} \cdot (T / T_{nl}^{Al_2O_3} - 1) = RT \ln a_{Al_2O_3(ж)} =$$

$$= RT \ln x_3^2 + 2 \cdot x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)].$$

Представляем выражения для энергетических параметров как полином третьей степени: $Q_{13}^{(1,1)}(T) = A_1 + B_1 \cdot T + C_1 \cdot T^2 + D_1 \cdot T^3$, $Q_{13}^{(1,2)}(T) = A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T^2 + D_2 \cdot T^3$, $Q_{13}^{(1,3)}(T) = A_3 + B_3 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + D_3 \cdot T^3$.

Подставляя координаты точек линии ликвидус в соответствующие уравнения, решаем систему из двенадцати уравнений с двенадцатью неизвестными $A_1, B_1, C_1, D_1, A_2, B_2, C_2, D_2, A_3, B_3, C_3, D_3$.

Выражения для температурных зависимостей энергетических параметров подсистем составили:

$$Q_{13}^{(1,1)}(T) = 65000 - 1900 \cdot T + 1,4 \cdot T^2 - 0,0003 \cdot T^3, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{13}^{(1,2)}(T) = -2,13 \cdot 10^7 + 31300 \cdot T - 15,5 \cdot T^2 + 0,0026 \cdot T^3, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{13}^{(1,3)}(T) = 2,888 \cdot 10^7 - 44700 \cdot T + 22,6 \cdot T^2 - 0,0036 \cdot T^3, \text{ Дж/моль} -$$

характеристики расплавов системы $Na_2O - Al_2O_3$;

Подбор энергетических параметров модели расплава $CaO - Al_2O_3$ осуществляем по диаграмме состояния системы, по координатам линий ликвидус в областях выделения из расплава чистых компонентов $CaO_{(т)}$, $Al_2O_{3(т)}$ (табл. П4).

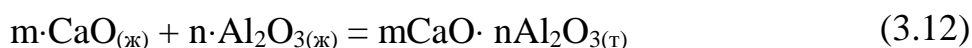
$$\Delta G_T^o(3.10) = -\Delta G_{nl}^{CaO} = \Delta H_{nl}^{CaO} \cdot (T / T_{nl}^{CaO} - 1) = RT \ln a_{CaO(ж)} =$$

$$= RT \ln x_2 + x_3^2 \cdot [2x_2 \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)].$$

$$\Delta G_T^o(3.11) = -\Delta G_{nl}^{Al_2O_3} = \Delta H_{nl}^{Al_2O_3} \cdot (T / T_{nl}^{Al_2O_3} - 1) = RT \ln a_{Al_2O_3(ж)} =$$

$$= RT \ln x_3^2 + 2 \cdot x_2^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)].$$

Равновесие алюминатов с жидкими оксидами в общем виде можно описать уравнением



Стандартное изменение энергии Гиббса реакции (3.12)

$$\Delta G_T^o(3.12) = m \cdot RT \ln a_{CaO_{(ж)}} + n \cdot RT \ln a_{Al_2O_3_{(ж)}} = m \cdot RT \ln x_2 + n \cdot RT \ln x_3^2 +$$

$$+ m \cdot x_3^2 \cdot [2x_2 \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T) +$$

$$+ 2 \cdot n \cdot x_2^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)].$$

Комбинируя их с энергиями Гиббса реакций (3.10) и (3.11), получим

$$\Delta G_T^o(3.12) = m \cdot \Delta H_{пл}^{CaO} \cdot (T / T_{пл}^{CaO} - 1) + n \cdot \Delta H_{пл}^{Al_2O_3} \cdot (T / T_{пл}^{Al_2O_3} - 1).$$

Представляем выражения для энергетических параметров как полином третьей степени: $Q_{23}^{(1,1)}(T) = A_1 + B_1 \cdot T + C_1 \cdot T^2 + D_1 \cdot T^3 + E_1 \cdot T^4$,

$$Q_{23}^{(1,2)}(T) = A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T^2 + D_2 \cdot T^3 + E_2 \cdot T^4,$$

$$Q_{23}^{(1,3)}(T) = A_3 + B_3 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + D_3 \cdot T^3 + E_3 \cdot T^4.$$

Подставляя координаты точек линии ликвидус в соответствующие уравнения, решаем систему уравнений с пятнадцатью неизвестными $A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, A_2, B_2, C_2, D_2, E_2, A_3, B_3, C_3, D_3, E_3$.

Выражения для температурных зависимостей энергетических параметров подсистем составили:

$$Q_{23}^{(1,1)}(T) = -5,3 \cdot 10^7 + 136800 \cdot T - 130,18 \cdot T^2 + 0,055 \cdot T^3 - 8,8 \cdot 10^{-6} \cdot T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{23}^{(1,2)}(T) = 2,27 \cdot 10^7 - 33800 \cdot T + 20,37 \cdot T^2 - 0,006 \cdot T^3 + 7,85 \cdot 10^{-7} \cdot T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{23}^{(1,3)}(T) = -7,2 \cdot 10^7 + 97000 \cdot T - 42,20 \cdot T^2 + 0,004 \cdot T^3 + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^4, \text{ Дж/моль} -$$

характеристики расплавов системы $CaO - Al_2O_3$;

Подбор энергетических параметров модели расплава $NaF - CaF_2$ осуществляем по диаграмме состояния системы, по координатам линий ликвидус в областях выделения из расплава чистых компонентов $NaF_{(т)}$, $CaF_{2(т)}$ (табл. П5).

Равновесие фторида натрия с расплавом можно записать балансовым уравнением



Изменение энергии Гиббса реакции (3.13):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o(3.13) &= -\Delta G_{nl}^{NaF} = \Delta H_{nl}^{NaF} \cdot (T / T_{nl}^{NaF} - 1) = RT \ln a_{NaF_{(ж)}} = \\ &= RT \ln x_1 + x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}(T)]. \end{aligned}$$

Равновесие фторида кальция с расплавом описывается балансовым уравнением



Изменение энергии Гиббса реакции (3.14):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o(3.14) &= -\Delta G_{nl}^{CaF_2} = \Delta H_{nl}^{CaF_2} \cdot (T / T_{nl}^{CaF_2} - 1) = RT \ln a_{CaF_{2(ж)}} = \\ &= RT \ln x_2 + x_1^2 \cdot [(1 - 2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)}(T) + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}(T)]. \end{aligned}$$

Представляем выражения для энергетических параметров в виде выражений:

$$Q_{12}^{(2,1)}(T) = A_1 + B_1 \cdot T, \quad Q_{12}^{(2,2)}(T) = A_2 + B_2 \cdot T, \quad Q_{12}^{(2,3)}(T) = A_3 + B_3 \cdot T.$$

Подставляя координаты точек линии ликвидус в соответствующие уравнения, решаем систему уравнений с шестью неизвестными $A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3$.

Выражения для температурных зависимостей энергетических параметров подсистем составили:

$$Q_{12}^{(2,1)}(T) = 510000 - 463,9 \cdot T, \text{ Дж/моль}; \quad Q_{12}^{(2,2)}(T) = 574900 - 447,4 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{12}^{(2,3)}(T) = -866600 + 609,1 \cdot T, \text{ Дж/моль}$ - характеристики расплавов системы NaF – CaF₂;

Подбор энергетических параметров модели расплава NaF – AlF₃ осуществляем по диаграмме состояния системы, по координатам линий ликвидус в областях выделения из расплава чистых компонентов NaF_(т), AlF_{3(т)} (табл. П6).

Изменение энергии Гиббса реакции (3.13):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o(3.13) &= -\Delta G_{nl}^{NaF} = \Delta H_{nl}^{NaF} \cdot (T / T_{nl}^{NaF} - 1) = RT \ln a_{NaF_{(ж)}} = \\ &= RT \ln x_1 + x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)]. \end{aligned}$$

Равновесие фторида алюминия с расплавом описывается балансовым уравнением



Изменение энергии Гиббса реакции (3.15):

$$\Delta G_T^o(3.15) = -\Delta G_{nl}^{AlF_3} = \Delta H_{nl}^{AlF_3} \cdot (T / T_{nl}^{AlF_3} - 1) = RT \ln a_{AlF_3(ж)} =$$

$$= RT \ln x_3 + x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)].$$

Представляем выражения для энергетических параметров в виде выражений:

$$Q_{13}^{(2,1)}(T) = A_1 + B_1 \cdot T + C_1 \cdot T^2, \quad Q_{13}^{(2,2)}(T) = A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T^2,$$

$$Q_{13}^{(2,3)}(T) = A_3 + B_3 \cdot T + C_3 \cdot T^2.$$

Подставляя координаты точек линии ликвидус в соответствующие уравнения, решаем систему уравнений с неизвестными $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2, A_3, B_3, C_3$.

Выражения для температурных зависимостей энергетических параметров подсистем составили:

$$Q_{13}^{(2,1)}(T) = -9063 + 15,113 \cdot T - 6,364 \cdot 10^{-3} \cdot T^2, \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{13}^{(2,2)}(T) = -271 + 0,173 \cdot T - 2,078 \cdot 10^{-3} \cdot T^2, \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{13}^{(2,3)}(T) = 0, \text{ кДж/моль} - \text{характеристики расплавов системы NaF - AlF}_3;$$

Подбор энергетических параметров модели расплава $CaF_2 - AlF_3$ осуществляем по диаграмме состояния системы, по координатам линий ликвидус в областях выделения из расплава чистых компонентов $CaF_{2(т)}, AlF_{3(т)}$ (табл. П7)

Изменение энергии Гиббса реакции (3.14):

$$\Delta G_T^o(3.14) = -\Delta G_{nl}^{CaF_2} = \Delta H_{nl}^{CaF_2} \cdot (T / T_{nl}^{CaF_2} - 1) = RT \ln a_{CaF_2(ж)} =$$

$$= RT \ln x_2 + x_3^2 \cdot [2x_2 \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)].$$

Изменение энергии Гиббса реакции (3.15):

$$\Delta G_T^o(3.15) = -\Delta G_{nl}^{AlF_3} = \Delta H_{nl}^{AlF_3} \cdot (T / T_{nl}^{AlF_3} - 1) = RT \ln a_{AlF_3(ж)} =$$

$$= RT \ln x_3 + x_2^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)].$$

Представляем выражения для энергетических параметров в виде выражений:

$$Q_{23}^{(2,1)}(T) = A_1 + B_1 \cdot T, \quad Q_{23}^{(2,2)}(T) = A_2 + B_2 \cdot T, \quad Q_{23}^{(2,3)}(T) = A_3 + B_3 \cdot T.$$

Подставляя координаты точек линии ликвидус в соответствующие уравнения, решаем систему уравнений с неизвестными $A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3$.

Выражения для температурных зависимостей энергетических параметров подсистем составили:

$$Q_{23}^{(2,1)}(T) = 157800 + 140,8 \cdot T, \text{ Дж/моль}; Q_{23}^{(2,2)}(T) = -18700 + 16,5 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{23}^{(2,3)}(T) = 15500 + 57,7 \cdot T, \text{ Дж/моль}$ - характеристики расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$;

Подбор энергетических параметров модели расплава $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ осуществляем по диаграмме состояния системы, по координатам линий ликвидус в областях выделения из расплава чистых компонентов $\text{CaO}_{(т)}$, $\text{CaF}_{2(т)}$ (табл. П8).

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o(3.10) &= -\Delta G_{nl}^{CaO} = \Delta H_{nl}^{CaO} \cdot (T / T_{nl}^{CaO} - 1) = RT \ln a_{CaO_{(ж)}} = \\ &= RT \ln y_1 + y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)]. \end{aligned}$$

Изменение энергии Гиббса реакции (3.14):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o(3.14) &= -\Delta G_{nl}^{CaF_2} = \Delta H_{nl}^{CaF_2} \cdot (T / T_{nl}^{CaF_2} - 1) = RT \ln a_{CaF_{2(ж)}} = \\ &= RT \ln y_2^2 + 2y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)]. \end{aligned}$$

Представляем выражения для энергетических параметров в виде выражений:

$$Q_{13}^{(2,1)}(T) = A_1 + B_1 \cdot T + C_1 \cdot T^2, \quad Q_{13}^{(2,2)}(T) = A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T^2,$$

$$Q_{13}^{(2,3)}(T) = A_3 + B_3 \cdot T + C_3 \cdot T^2.$$

Подставляя координаты точек линии ликвидус в соответствующие уравнения, решаем систему уравнений с неизвестными $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2, A_3, B_3, C_3$.

Выражения для температурных зависимостей энергетических параметров подсистем составили:

$$Q_{(2,1)}^{12}(T) = -5361700 + 3998 \cdot T - 0,598 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(2,2)}^{12}(T) = 10489900 - 13971 \cdot T - 4,612 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

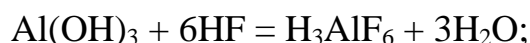
$Q_{(2,3)}^{12}(T) = 7769300 - 3977 \cdot T - 0,226 \cdot T^2, \text{ Дж/моль}$ - характеристики расплавов системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$;

ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na^+ , Al^{3+} // O^{2-} , F^-

4.1. Производство алюминия

Вследствие высокой химической прочности оксид алюминия не восстанавливается водородом и металлами; углерод начинает восстанавливать его только при 2100°C , но и в этом случае образуется карбид алюминия. Поэтому окись алюминия можно восстановить только электрохимическим путем в отсутствие ионов, имеющих меньшие потенциалы разряда по сравнению с алюминием. Ввиду высокой температуры плавления чистого оксида алюминия электролитическому восстановлению подвергаются только его оксидно-фторидные расплавы [96].

Из большого количества изученных растворителей наиболее подходящим для Al_2O_3 оказался расплавленный криолит Na_3AlF_6 , получаемый искусственно взаимодействием плавиковой кислоты, гидроокиси алюминия и соды:



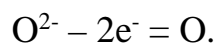
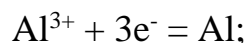
Криолит плавится при температуре около 1000°C , в нем растворяют 8 – 10 % окиси алюминия. Для снижения температуры плавления электролита обычно в него добавляют до 8 – 10 % смеси фторидов алюминия, кальция и магния, что позволяет вести электролиз при $950 - 970^\circ\text{C}$ и тем самым уменьшить тепловые потери [96].

Теоретические основы современного способа получения алюминия были заложены еще П.П. Федотьевым [97]. Криолит в расплаве подвергается диссоциации на ионы, этим объясняется его хорошая электропроводность:



Ион AlF_6^{3-} частично диссоциирует далее вплоть до образования ионов Al^{3+} и F^- . Окись алюминия диссоциирует на ионы Al^{3+} и O^{2-} (которые частично соединяются с ионами AlF_6^{3-} в комплексный ион $[\text{AlF}_6\text{O}]^{4-}$). Так как на электродах разряжаются в первую очередь ионы, обладающие наименьшими потенциалами

разряда, то при электролизе на катоде будут разряжаться ионы алюминия, а на аноде – ионы кислорода:



Катодом служит выделившийся ранее жидкий алюминий (температура плавления 660 °С). При наличии в электролите различных посторонних примесей на катоде будет выделяться не только алюминий, но также и другие элементы, положительно заряженные ионы, которые имеют меньшие разрядные потенциалы по сравнению с ионами алюминия. Поэтому для получения алюминия необходимо брать чистые исходные вещества, не содержащие окислов железа, кремния и других элементов.

Процесс электролиза проводят в электролизере, называемом алюминиевой ванной. Принципиальная схема алюминиевой ванны приведена на рис. 1.

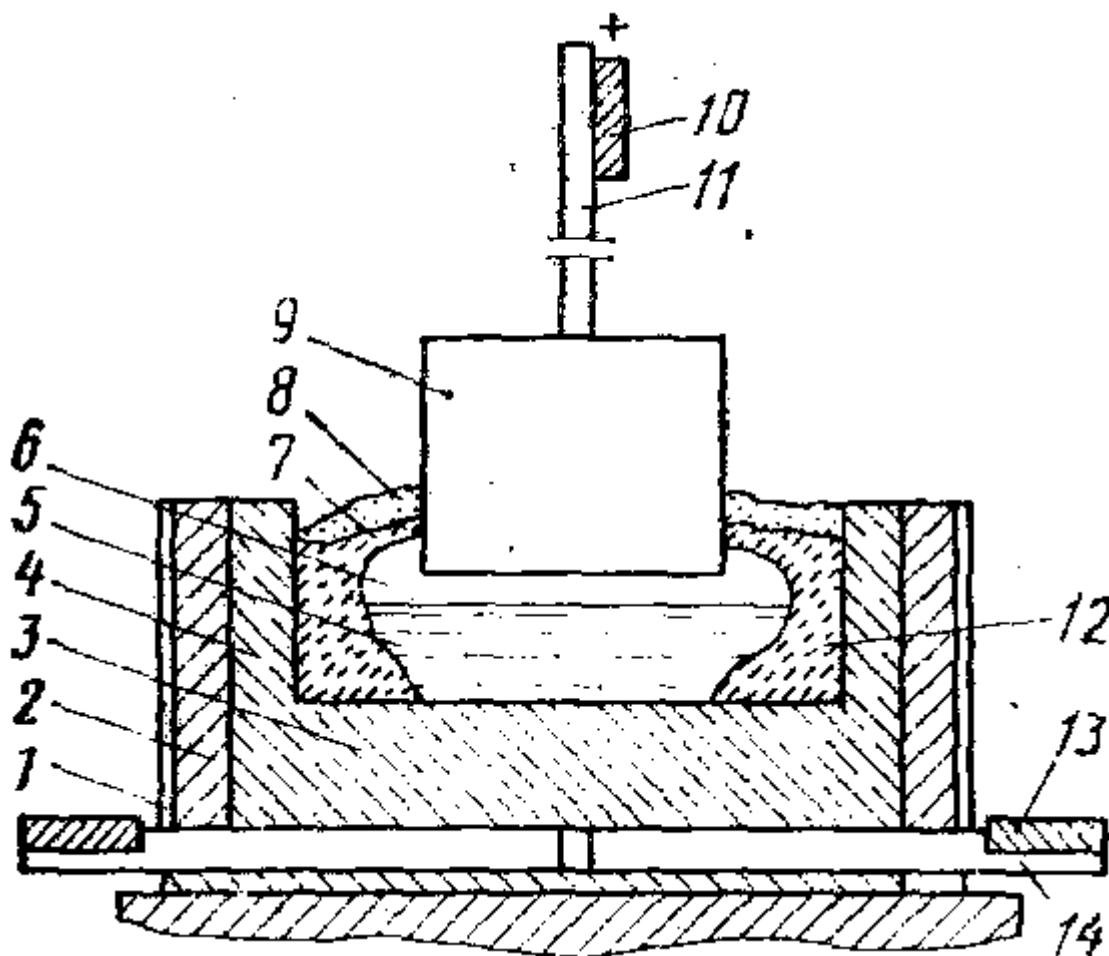


Рис. 1. Схема ванны электролитического получения алюминия [96]

Катодное устройство снабжено кожухом 1, футерованным изнутри слоем 2 огнеупорного и углеродистого материала. Боковая углеродистая футеровка 4 вместе с подиной 3 образует ванну глубиной 400 – 600 мм. В ванне находятся расплавленный алюминий 5 и криолит 6. Электрический ток отводится стальными стержнями 14 к шинопроводам 13. Катод служит поверхностью жидкого алюминия, соприкасающегося с электролитом.

Анодное устройство состоит из угольного анода 9, частично погруженного в электролит. Ток подводится к металлическим стержням 10 и шинам 11. Глинозем 8 поступает в ванну сверху. При этом вследствие охлаждения наружным воздухом возникает корочка электролита 7. На боковой поверхности образуется слой застывшего электролита 12, называемый гарниссажем, который предохраняет футеровку от разрушения, утепляет ванну и предупреждает утечку тока через боковую угольную футеровку.

В настоящее время обычно пользуются одноанодными алюминиевыми ванными с самообжигающимся анодом и подводом тока через верх анода.

Алюминий накапливается на подине ванны под слоем электролита. Извлекают алюминий обычно через трое или четверо суток при помощи вакуумного ковша или сифона. Иногда алюминий извлекают один раз в сутки.

В последнее время процесс электролиза алюминия автоматизирован. Величина электролитического сопротивления электролита поддерживается постоянной, параметры процесса контролируются.

В результате расходуется глинозем и углерод электродов, а получаются алюминий и окислы углерода.

Анодные газы, отсасываемые из ванны, содержат фтор, смолы и пылевидные частички AlF_3 , Al_2O_3 и криолита. Газы очищают от пыли с целью ее использования и обезвреживания воздушного бассейна.

Для производства 1 т алюминия требуется около 2 т глинозема, 0,7 т анодной массы, 0,1 т криолита и других фторидов и около 18 МВт·т электроэнергии. Электроэнергия составляет более 30 % стоимости алюминия, а

около 50 % приходится на сырье и основные материалы, участвующие в процессе [96].

4.2. Триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$

Оксидно-фторидные расплавы системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ представляют собой электролит при электрохимическом получении алюминия [92].

Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ содержит ряд реальных соединений (рис. 2): Na_3AlF_6 , $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$, NaAlF_4 , N5A, NA, NA11 (N – Na_2O , A – Al_2O_3). Соединения Na_3AlF_6 , NaAlF_4 , NA плавятся конгруэнтно, а $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$, N5A, NA11 – инконгруэнтно. Диаграммы состояния $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$, $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$ – это квазибинары с простой эвтектикой. Разрезы $\text{NaF} - \text{AlF}_3$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaF} - \text{Na}_5\text{AlO}_4$, $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ не являются квазибинарами.

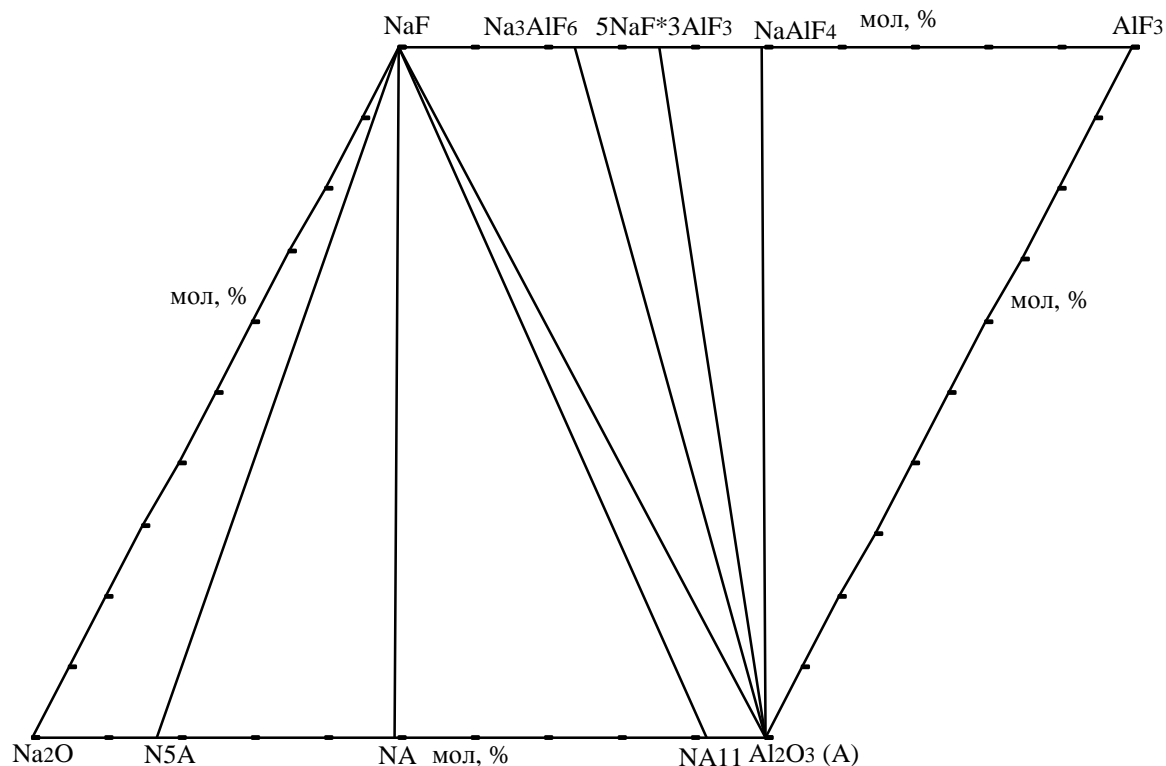


Рис. 2. Триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$

Квазибинар NaF – AlF₃

Двойная система NaF – AlF₃ является важнейшей солевой системой, поскольку, как говорилось выше, криолит Na₃AlF₆ представляет собой основу электролита алюминиевых электролизеров. Диаграмма плавкости этой системы была впервые изучена Федотьевым и Ильинским [97]; с тех пор система NaF – AlF₃ неоднократно привлекала внимание исследователей [98 – 101]. В рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов расплав NaF – AlF₃ рассматривается состоящим из одноатомных заряженных частиц: положительно заряженных – катионов (это ионы металлов Na⁺, Al³⁺) и аниона фтора. В соответствии с этой теорией активности фторидов в бинарной системе описываются выражениями:

$$RT \ln a_{NaF(ж)} = RT \ln a_{12} = RT \ln x_1 + x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)], \quad (4.1)$$

$$RT \ln a_{AlF_3(ж)} = RT \ln a_{32} = RT \ln x_3 + x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)], \quad (4.2)$$

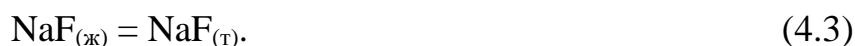
x_1 и x_3 - ионные доли катионов Na⁺, Al³⁺. В качестве стандартного состояния при определении активностей компонентов в расплаве выбран чистый жидкий (переохлажденный) компонент при температуре раствора.

$$Q_{13}^{(2,1)}(T) = -9063 + 15,113 \cdot T - 6,364 \cdot 10^{-3} \cdot T^2, \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{13}^{(2,2)}(T) = -271 + 0,173 \cdot T - 2,078 \cdot 10^{-3} \cdot T^2, \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{13}^{(2,3)}(T) = 0, \text{ кДж/моль} - \text{характеристики расплавов системы NaF – AlF}_3.$$

Равновесие фторида натрия с расплавом можно описать балансовым уравнением:



Изменение энергии Гиббса реакции (4.3)

$$\Delta G_T^\circ(4.3) = -\Delta G_{nl}^{NaF} = \Delta H_{nl}^{NaF} \cdot \left(\frac{T}{T_{nl}^{NaF}} - 1 \right) = RT \ln a_{NaF_{(ж)}}. \quad (4.4)$$

Равновесие фторида алюминия с расплавом описывается балансовым уравнением:



Изменение энергии Гиббса реакции (4.5)

$$\Delta G_T^\circ(4.5) = -\Delta G_{nl}^{AlF_3} = \Delta H_{nl}^{AlF_3} \cdot \left(\frac{T}{T_{nl}^{AlF_3}} - 1 \right) = RT \ln a_{AlF_{3(ж)}}. \quad (4.6)$$

Температуры и теплоты плавления фторидов по справочным данным представлены в (табл. 1).

Равновесия алюминатов двойных соединений с жидкими компонентами расплавов в общем виде можно описать уравнением:

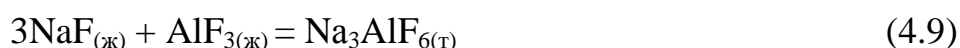


Стандартное изменение энергии Гиббса реакции (4.7)

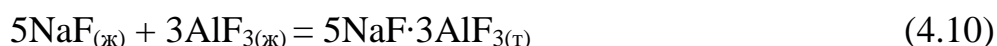
$$\Delta G_T^\circ(4.7) = m \cdot RT \ln a_{NaF_{(ж)}} + n \cdot RT \ln a_{AlF_{3(ж)}} \quad (4.8)$$

Рассчитаем стандартные энергии Гиббса реакций (4.7), используя выражения для активностей компонентов, энергетические параметры модели и координаты линий ликвидус экспериментальной диаграммы NaF – AlF₃ [95].

Так при обработке методом наименьших квадратов получили следующие результаты:



$$\Delta G_T^\circ(4.9) = - (579000 \pm 54000) + (358 \pm 25) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$



$$\Delta G_T^\circ(4.10) = - (3906700 \pm 120000) + (3400 \pm 90) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$



$$\Delta G_T^\circ(4.11) = - (83300 \pm 2900) + (700 \pm 30) \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

Результаты расчета диаграммы состояния NaF – AlF₃ представлены на рис.3.

Между результатами, полученными различными исследователями, наблюдаются значительные расхождения. Очевидно, это объясняется трудностями экспериментального изучения данной системы, связанными с высокой летучестью фторида алюминия, а также с высокой реакционной способностью образующегося в системе расплава. Большинство авторов сходятся в том, что в интервале температур 680 – 840 °С в данной системе могут существовать четыре твердые фазы (AlF_3 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, Na_3AlF_6 , NaF), а также расплав.

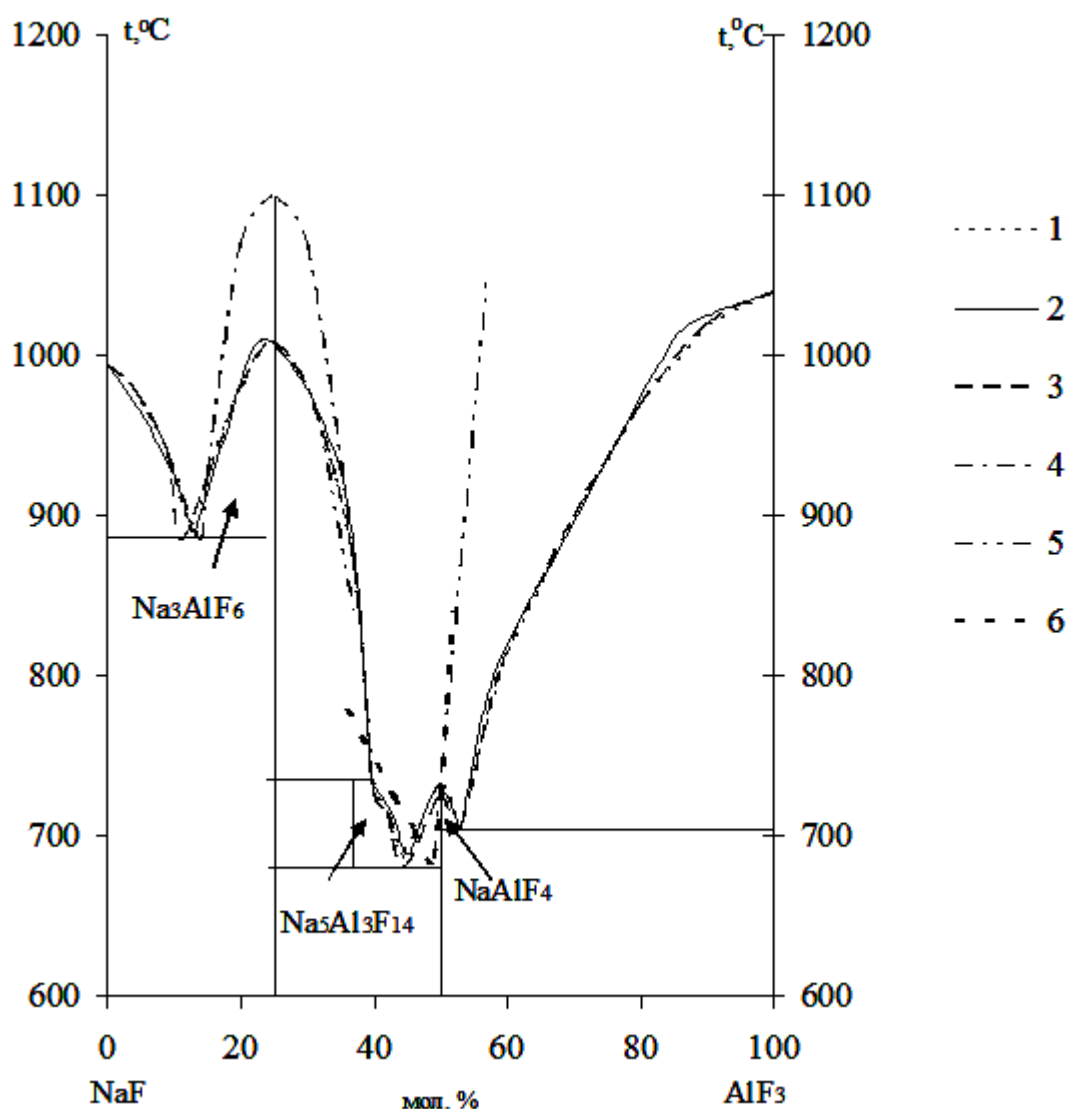


Рис. 3. Расчетная и экспериментальная диаграммы состояния системы $\text{NaF} - \text{AlF}_3$:
 1 – данные Федотьева П.П. и Ильинского В.П., приведенные в справочнике [102];
 2 – результаты нашего расчета; 3 – данные Готтарди В., приведенные в справочнике [103]; 4 – данные Кувакина М.А. и Кусакина П.С., приведенные в

справочнике [103]; 5 – данные Ролина М., приведенные в справочнике [103]; 6 – расчет в рамках модели ассоциированных расчетов [104].

Квазибинар $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$

В последние десятилетия система $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ была объектом многочисленных исследований [105]. Система имеет значение для технологии получения глинозема, а также для использования некоторых ее соединений в новой технике. Ее исследование затруднено из-за высокой летучести оксида натрия. Рэнкин и Мерфи (1916 г.) обнаружили новую фазу, которую сначала отнесли к модификации оксида алюминия ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Затем было найдено, что она возникает в присутствии оксидов щелочных металлов. Наиболее высокоосновный алюминат натрия Na_5AlO_4 синтезирован Цинтлем и Моравитцем действием оксида натрия на глинозем. Рассчитанная стандартная энтропия этого соединения равна 215,5 Дж/(моль·К) [105].

Моноалюминат натрия NaAlO_2 является одним из наиболее стабильных соединений в рассматриваемой системе. Температура плавления его ранее принималась 1923 К, но после дополнительных исследований [106] установлена равной 2140 К, хотя в справочнике [107] рекомендовано значение 2000 К, а энтальпия плавления – 83,68 кДж/моль. По оценкам [105], на основании изучения области $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, энтальпия плавления NaAlO_2 составляет лишь 48,17 кДж/моль, энтальпия образования этого соединения из элементов равна – 1133,1945 кДж/моль, а стандартная энтропия – 70,40 Дж/(моль·К). Впервые NaAlO_2 синтезирован Кобботом, а Матиньон определил его температуру плавления, равную 1923 К. Моноалюминат натрия представляет интерес и как самостоятельный продукт, используемый также в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве флокулянта для очистки сточных вод, как гидрофобизирующая добавка в бетон для гидротехнических сооружений. В связи с этим исследования моноалюмината натрия продолжаются, в том числе и с применением новейших методов, что позволяет уточнить особенности его структуры.

Состав же β -глинозема $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ установлен гораздо раньше [102]. Интерес к β -глиноземам обусловлен их высокой электропроводностью и устойчивостью к некоторым расплавам. Эвтектическая температура между NaAlO_2 и β -глиноземом равна 1868 К с перитектикой для последнего при 2273 К [108, 109]. Из работы [110] следует, что энтальпия образования из элементов для $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ равна – 27267,067 кДж/моль, а стандартная энтропия 363,25 Дж/(моль·К). Из этих данных следует, что это соединение стабильно при низких температурах, для него характерно наличие области гомогенности.

Оксид натрия разрушает муллитовую и корундовую огнеупорную футеровку угольных газовых реакторов с образованием NaAlSiO_4 и $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. Весьма перспективно применение натриевых β -глиноземов для натрий-сернистых батарей. Натриевая фаза имеет преимущество по сравнению с литиевым, калиевым, серебряным, таллиевым и другими аналогами, что обусловлено большей подвижностью в ней ионов натрия при комнатной температуре. Существенный прикладной интерес представляет получение пластичных кристаллов корунда и β -глинозема, из которых можно изготовить изделия с повышенной термостойкостью. О значимости β -глиноземов в энергетике сказано в работе [111].

Для термодинамических расчетов воспользуемся диаграммой состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4), представленной в работе [105].

В рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов запишем выражения для активностей компонентов изучаемой системы:

$$RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}(\text{ж})} = RT \ln a_{11} = RT \ln x_1^2 + \quad (4.12)$$

$$+ 2 \cdot x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)],$$

$$RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})} = RT \ln a_{31} = RT \ln x_3^2 + \quad (4.13)$$

$$+ 2 \cdot x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)],$$

где x_1 и x_3 - ионные доли катионов Na^+ , Al^{3+} .

Равновесие оксида натрия с расплавов можно описать балансовым уравнением:



Изменение энергии Гиббса реакции (4.14)

$$\Delta G_T^\circ(4.14) = -\Delta G_{пл}^{\text{Na}_2\text{O}} = \Delta H_{пл}^{\text{Na}_2\text{O}} \cdot \left(\frac{T}{T_{пл}^{\text{Na}_2\text{O}}} - 1 \right) = RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}_{(ж)}}. \quad (4.15)$$

Равновесие оксида алюминия с расплавов описывается балансовым уравнением:



Изменение энергии Гиббса реакции (4.16)

$$\Delta G_T^\circ(4.16) = -\Delta G_{пл}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = \Delta H_{пл}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \left(\frac{T}{T_{пл}^{\text{Al}_2\text{O}_3}} - 1 \right) = RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)}}. \quad (4.17)$$

Температуры и теплоты плавления оксидов по справочным данным представлены в (табл. 1). Выражения энергетических параметров:

$$Q_{13}^{(1,1)}(T) = 65000 - 1900 \cdot T + 1,4 \cdot T^2 - 0,0003 \cdot T^3, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{13}^{(1,2)}(T) = -2,13 \cdot 10^7 + 31300 \cdot T - 15,5 \cdot T^2 + 0,0026 \cdot T^3, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{13}^{(1,3)}(T) = 2,888 \cdot 10^7 - 44700 \cdot T + 22,6 \cdot T^2 - 0,0036 \cdot T^3, \text{ Дж/моль};$$

Равновесие алюминатов с жидкими оксидами в общем виде можно описать уравнением:



Стандартное изменение энергии Гиббса реакции (4.18)

$$\Delta G_T^\circ(4.18) = m \cdot RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}_{(ж)}} + n \cdot RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)}} \quad (4.19)$$

Используя выражения для активностей компонентов и энергетических параметров, по координатам линий ликвидус рассчитывали стандартные энергии Гиббса реакций.

Получены следующие результаты:



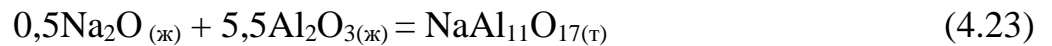
$$\Delta G_T^\circ (4.20) = -(880000 \pm 20000) + (260 \pm 20) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$



$$\Delta G_T^\circ (4.21) = -(1305000 \pm 40000) + (660 \pm 30) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$



$$\Delta G_T^\circ (4.22) = -(1114000 \pm 70000) + (556 \pm 40) \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$



$$\Delta G_T^\circ (4.23) = -(331000 \pm 20000) + (258 \pm 20) \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

Результаты расчетов фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 4. Учет концентрационной и температурной зависимостей энергетических параметров обобщенной модели «регулярных» ионных растворов позволил более точно описать экспериментальную диаграмму.

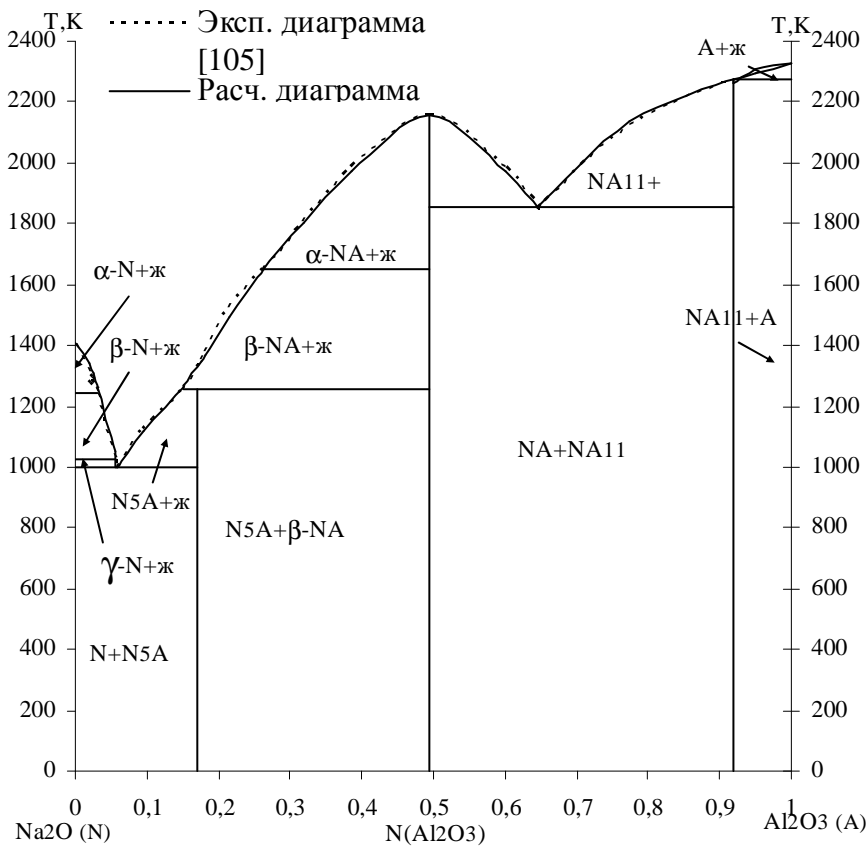


Рис. 4. Расчетная и экспериментальная диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Также для термодинамического описания диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ использовался программный пакет «FactSage» производства «GTT Technologies» (Канада, Германия) [105].

Моделирование в данном программном пакете осуществляется следующим образом. 1) Выбор базы данных из имеющихся в программном пакете. В данном случае использовалась база данных для оксидов FTOxid. 2) Выбор модели для описания жидких и твердых растворов. В программе используются несколько моделей, причем выбор модели, которая будет использоваться, скрыт от пользователя, также как и параметры модели. В программе используются модели: IDMX – модель идеальных растворов; RKMP – простая модель неидеальных растворов, использующая полином Редлиха – Кистера – Муггиана; RKXP – модель неидеальных растворов, использующая уравнение Ридлиха – Кистера; KКОР – модель неидеальных растворов, использующая уравнение Кауфмана – Кохлера; ККХР – модель псевдобинарных неидеальных растворов, использующая уравнение Кауфмана – Кохлера; MARP – модель ассоциированных растворов, использующая уравнение Маргулеса; SUBL – идеальная подрешеточная модель; SUBI – двухподрешеточная ионная модель; WAGN – модель разбавленных металлических растворов, использующая уравнение Вагнера; SUBM – двухподрешеточная модель с эквивалентными фракциями; IDPZ/PITZ – водные растворы Дебая – Гука; GAYE – молекулярная модель; QUAS – квазихимическая модель.

Результаты термодинамического моделирования в программе «FactSage» для системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 5. Согласно полученным данным координаты точек эвтектик сдвинуты относительно литературных данных, кроме того, не учитывается наличие нескольких фаз Na_2O , содержание алюминатов натрия тоже различно. Таким образом, результаты расчета по теории «регулярный» ионных растворов согласуются с литературными данными лучше, чем результаты расчета, полученные при использовании программного пакета «FactSage».

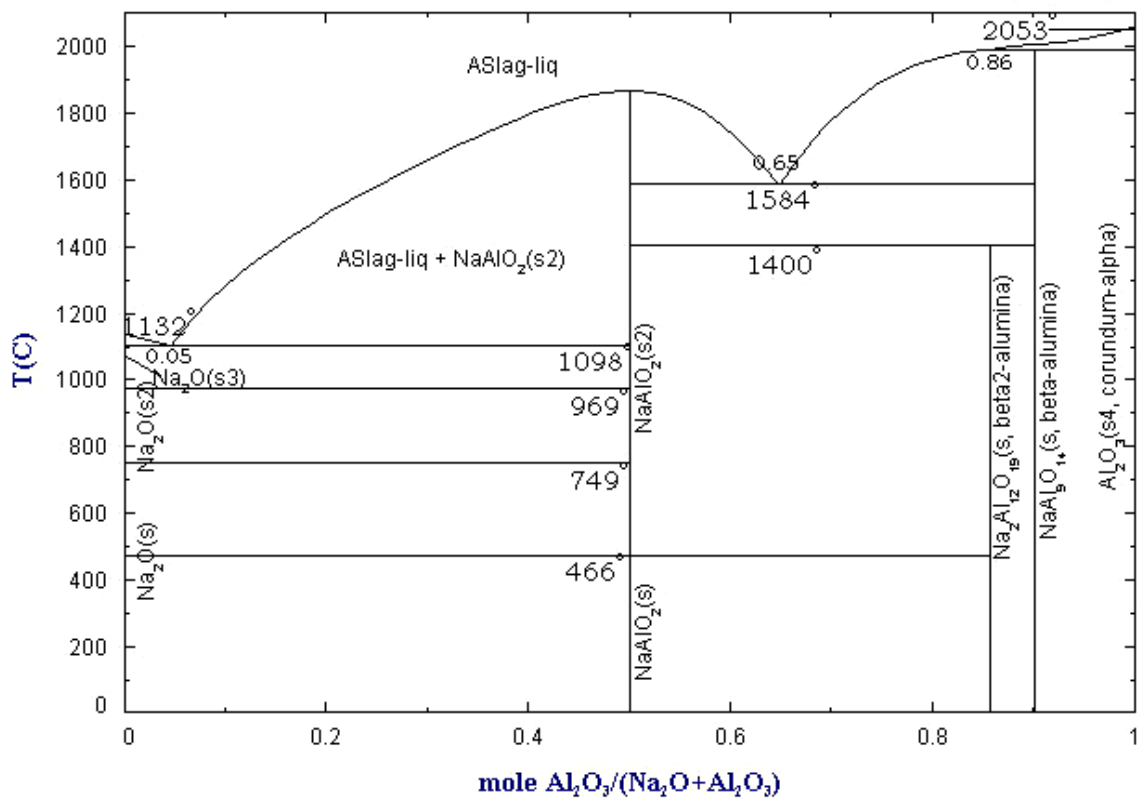


Рис. 5. Результаты термодинамического моделирования диаграммы состояния системы Na₂O – Al₂O₃ в программном пакете «FactSage»

Квазибинар Na₂O – NaF

Экспериментальные данные по системе отсутствуют из-за высокой летучести компонентов.

Используя метод Шредера – Ле Шателье [112], рассчитывали диаграмму в нулевом приближении:

$$\ln x = \frac{\Delta H_{нл}(T - T_{нл})}{RTT_{нл}}, \quad (4.24)$$

где $\Delta H_{нл}$ - теплота плавления, кал/моль;

T - температура, К;

R - газовая постоянная;

x - растворимость (мольная доля) кристаллического тела.

Результаты расчетов представлены на рис. 6.

Дальнейшее уточнение координат фазовой диаграммы проводилось в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов, используя выражения (2.25) и (2.26) для активностей компонентов.

$$RT \ln a_{Na_2O(ж)} = RT \ln a_{11} = RT \ln y_1 + y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)], \quad (4.25)$$

$$RT \ln a_{NaF(ж)} = RT \ln a_{12} = RT \ln y_2 + y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)], \quad (4.26)$$

где y_1 и y_2 - ионные доли анионов O^{2-} , F^- . В работе [93] учитывали только концентрационную зависимость энергии смешения, а в данной работе – и температурную с помощью выражений:

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

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

$$Q_{(1,3)}^{12}(T) = -758200 + 563 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

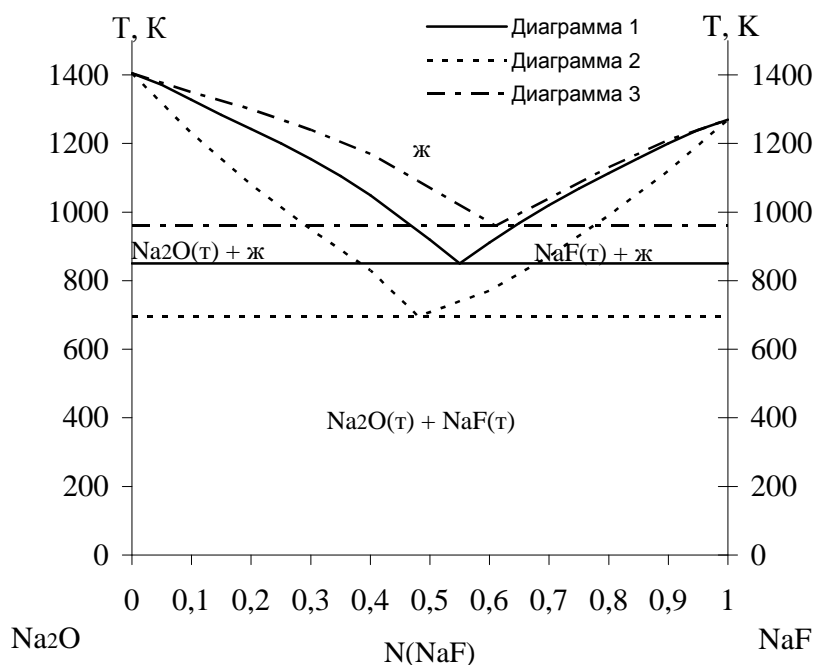


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы Na₂O – NaF: 1 – расчетная диаграмма системы Na₂O – NaF с использованием энергетических параметров, зависящих

от состава и температуры; 2 – расчетная диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ по методу Шредера-Ле Шателье; 3 – расчетная диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ с использованием энергетических параметров, зависящих только от состава [93]

Расчетные варианты диаграммы состояния $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ представлены на рис. 6. Как следует из полученных данных, состав эвтектики изменяется в пределах 0,45 – 0,6 мольной доли NaF , а температура различается в пределах 250 градусов.

Квазибинар $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$

В работе [91] строили диаграмму $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов, используя выражения (4.27) и (4.28) для активностей компонентов, учитывая только концентрационную зависимость энергии смешения. Результаты расчетов приведены на рис. 7.

$$RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})} = RT \ln a_{31} = RT \ln y_1^3 + 3 \cdot y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)], \quad (4.27)$$

$$RT \ln a_{\text{AlF}_3(\text{ж})} = RT \ln a_{32} = RT \ln y_2^3 + 3 \cdot y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)], \quad (4.28)$$

где y_1 и y_2 - ионные доли анионов O^{2-} , F^- .

В данной работе учитывались концентрационная и температурная зависимости с помощью выражений:

$$Q_{(3,1)}^{12}(T) = 424400 - 287 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(3,2)}^{12}(T) = 682100 - 574 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(3,3)}^{12}(T) = -962200 + 510 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

Расчетные варианты диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ представлены на рис. 7. Координаты точки эвтектики ($N(\text{AlF}_3) = 0,6$, $T = 1105 \text{ К}$) совпадают на вариантах 1 и 3. Эвтектика, рассчитанная по методу Шредера-Ле Шателье, смещена и составляет $N(\text{AlF}_3) = 0,74$, $T = 1170 \text{ К}$.

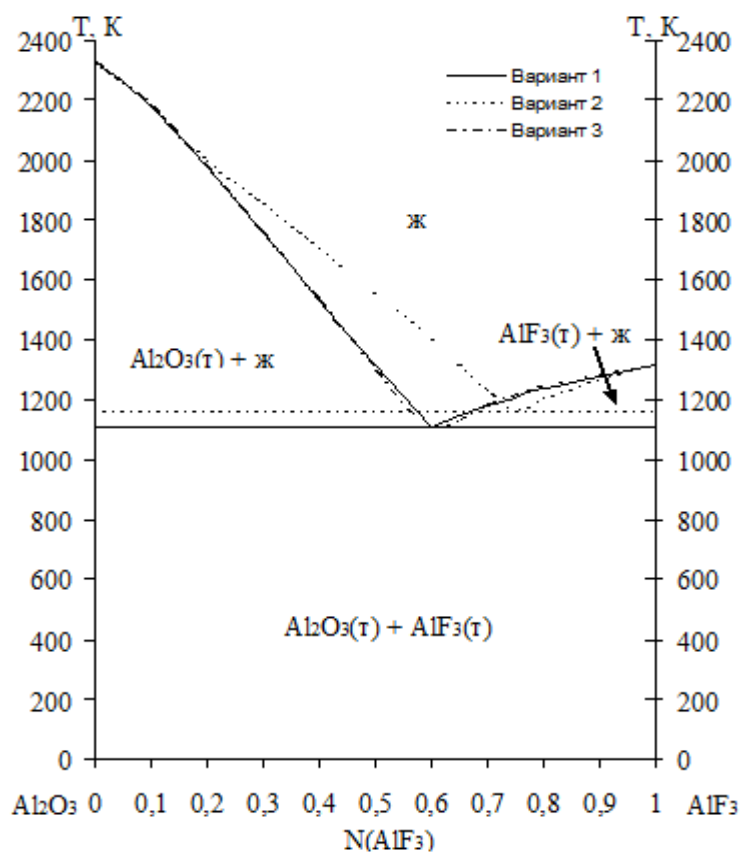
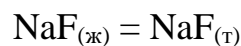


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$: 1 – расчетная диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ с использованием энергетических параметров, зависящих от состава и температуры; 2 – расчетная диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ по методу Шредера-Ле Шателье; 3 – расчетная диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ с использованием энергетических параметров, зависящих только от состава [91]

4.3. Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ Квазибинар $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Данная диаграмма имеет значение при производстве оксида алюминия. Система не может интерпретироваться как бинарная [91], так как NaF реагирует с Al_2O_3 согласно реакции $6\text{NaF} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{NaAlO}_2 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$. Изучена Фостером до 10 вес. % Al_2O_3 . При содержании 5,4 вес. % появляется $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ вместо исходного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о некоторой растворимости Al_2O_3 (или алюмината) в жидкости.

Равновесие фторида натрия с расплавом можно описать балансовым уравнением:



Условие такого равновесия:

$$\mu_{\text{NaF}_{(ж)}} = \mu_{\text{NaF}_{(т)}}^o$$

где $\mu_{\text{NaF}_{(ж)}}$ - химический потенциал фторида натрия в расплаве;

$\mu_{\text{NaF}_{(т)}}^o$ - химический потенциал чистого твердого фторида натрия.

Используя далее соотношение:

$$\mu_{\text{NaF}_{(ж)}} = \mu_{\text{NaF}_{(ж)}}^o + RT \ln a_{\text{NaF}_{(ж)}}$$

где

$$\begin{aligned} RT \ln a_{\text{NaF}_{(ж)}} = & RT \ln x_1 y_2 + \xi \cdot x_3 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{31} + \\ & + y_1 x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + \\ & + y_2 x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)] + \\ & + x_1 y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + \\ & + x_3 y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]. \end{aligned} \quad (4.29)$$

с учетом формулы (4.29) получим:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{NaF}_{(ж)}} = & \mu_{\text{NaF}_{(ж)}}^o + RT \ln x_1 y_2 + \xi \cdot x_3 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{31} + \\ & + y_1 x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + \\ & + y_2 x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)] + \\ & + x_1 y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + \\ & + x_3 y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]. \end{aligned}$$

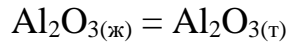
Разность $\mu_{\text{NaF}_{(ж)}}^o - \mu_{\text{NaF}_{(т)}}^o$ представляет собой изменение энергии Гиббса

$\Delta G_{нл}^{\text{NaF}}$, при переходе чистого твердого NaF в стандартное жидкое состояние

$$\Delta G_{нл}^{\text{NaF}} = \mu_{\text{NaF}_{(ж)}}^o - \mu_{\text{NaF}_{(т)}}^o$$

$$\begin{aligned}
\Delta G_{nl}^{NaF} &= RT \ln a_{NaF(ж)} = RT \ln x_1 y_2 + \xi \cdot x_3 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{31} + \\
&+ y_1 x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + (1-2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + \\
&+ y_2 x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + (1-2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)] + \\
&+ x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + \\
&+ x_3 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]. \quad (4.30)
\end{aligned}$$

Равновесие оксида алюминия с расплавом можно описать балансовым уравнением:



Условие такого равновесия:

$$\mu_{Al_2O_{3(ж)}} = \mu_{Al_2O_{3(т)}}^o$$

где $\mu_{Al_2O_{3(ж)}}$ - химический потенциал фторида натрия в расплаве;

$\mu_{Al_2O_{3(т)}}^o$ - химический потенциал чистого твердого фторида натрия.

Используя далее соотношение:

$$\mu_{Al_2O_{3(ж)}} = \mu_{Al_2O_{3(ж)}}^o + RT \ln a_{Al_2O_{3(ж)}}$$

где

$$\begin{aligned}
RT \ln a_{Al_2O_{3(ж)}} &= RT \ln x_3^2 y_1^3 + 2 \cdot \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{31}^{12} + 2 \cdot \{y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_3) \cdot \\
&\cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_3(2-3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_3) \cdot \\
&\cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_3(2-3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)]\} + 3 \cdot \{x_1 y_2^2 \cdot \\
&\cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + (1-2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + \\
&+ x_3 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + (1-2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]\} \quad (4.31)
\end{aligned}$$

с учетом формулы (4.31) получим:

$$\begin{aligned}
\mu_{Al_2O_{3(ж)}} &= \mu_{Al_2O_{3(ж)}}^o + RT \ln x_3^2 y_1^3 + 2 \cdot \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{31}^{12} + 2 \cdot \{y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_3) \cdot \\
&\cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_3(2-3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_3) \cdot
\end{aligned}$$

$$\cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)]\} + 3 \cdot \{x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + x_3 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]\}$$

Разность $\mu_{Al_2O_3(ж)}^o - \mu_{Al_2O_3(т)}^o$ представляет собой изменение энергии Гиббса $\Delta G_{пл}^{Al_2O_3}$, при переходе чистого твердого Al_2O_3 в стандартное жидкое состояние

$$\Delta G_{пл}^{Al_2O_3} = \mu_{Al_2O_3(ж)}^o - \mu_{Al_2O_3(т)}^o$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{пл}^{Al_2O_3} = & RT \ln x_3^2 y_1^3 + 2 \cdot \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{31}^{12} + \\ & + 2 \cdot \{y_1 x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(1,1)} + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,2)} + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)}] + \\ & + y_2 x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(2,1)} + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(2,2)} + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}]\} + \\ & + 3 \cdot \{x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}] + \\ & + x_3 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(3,1)}^{12} + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12} + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}]\} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Решая уравнения (4.30, 4.32) относительно температуры, рассчитываем линии ликвидус системы $NaF - Al_2O_3$. Диаграмма состояния системы $NaF - Al_2O_3$ представлена на рис. 8.

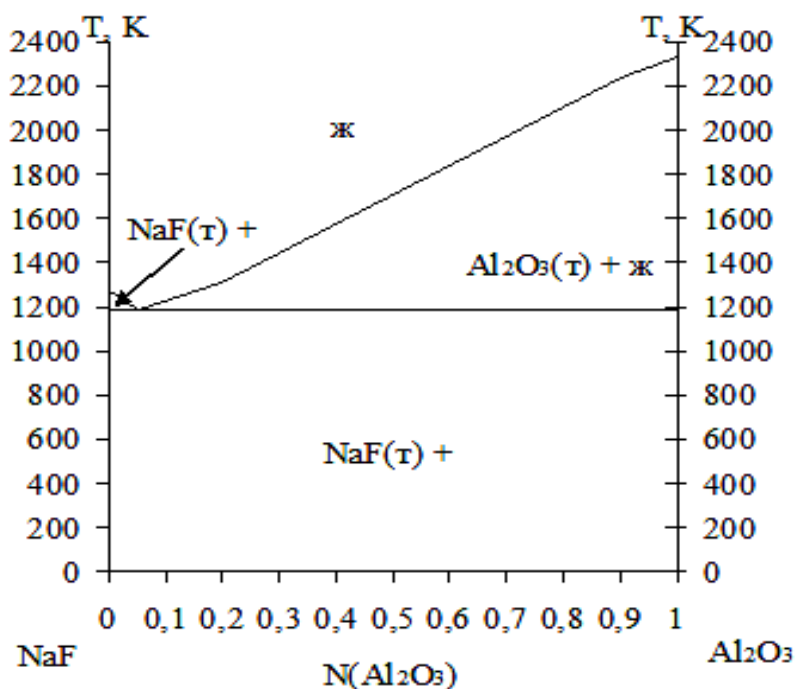


Рис. 8. Диаграмма состояния системы $NaF - Al_2O_3$

Расчетная диаграмма состояния системы NaF – Al₂O₃ простая эвтектическая. Координаты точки эвтектики: 0,05 мольных долей Al₂O₃ и T = 1180 К.

Квазибинар NaF – Na₅AlO₄

Рассчитываем равновесие NaF_(ж) = NaF_(т) используя выражение (4.30) и равновесие 2,5·Na₂O_(ж) + 0,5·Al₂O_{3(ж)} = Na₅AlO_{4(т)}, выразим как

$$\Delta G_T^\circ = 2,5 \cdot RT \ln a_{Na_2O_{(ж)}} + 0,5 \cdot RT \ln a_{Al_2O_{3(ж)}} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_{Na_2O_{(ж)}} = & RT \ln x_1^2 y_1 + 2 \cdot \xi \cdot x_3 y_2 \cdot \Delta G_{11}^{32} + \\ & + 2 \cdot \{ y_1 x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + \\ & + y_2 x_3^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)] \} + \\ & + x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + \\ & + x_3 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]. \end{aligned} \quad (4.34)$$

$$\Delta G_T^\circ = -(880000 \pm 20000) + (260 \pm 20) \cdot T, \text{ Дж/моль}; \quad (4.35)$$

Рассчитываем уравнения (4.30) и (4.33), с учетом выражений (4.31, 4.34), получим линию ликвидус системы NaF – Na₅AlO₄. Диаграмма состояния системы NaF – Na₅AlO₄ представлена на рис. 9.

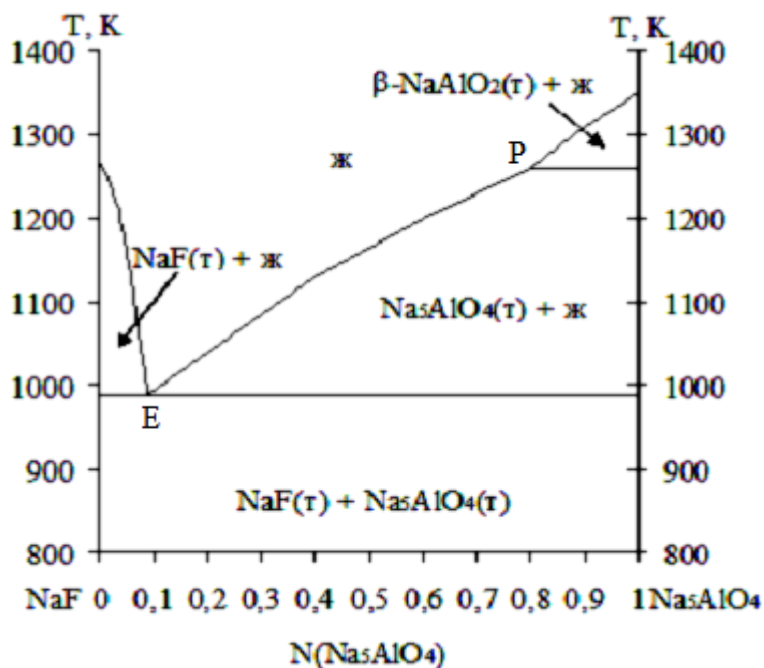


Рис. 9. Диаграмма состояния системы NaF – Na₅AlO₄

На расчетной диаграмме состояния системы $\text{NaF} - \text{Na}_5\text{AlO}_4$ имеется эвтектика Е (мольная доля Na_5AlO_4 0,09, мольная доля NaF 0,91, $T = 990$ К) и перитектика Р с мольной долей $\text{Na}_5\text{AlO}_4 = 0,80$, $T = 1260$ К.

Квазибинар $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$

Рассчитываем равновесие $\text{NaF}_{(ж)} = \text{NaF}_{(т)}$, используя выражение (4.30). И равновесия



выразим как $\Delta G_T^\circ = 0,5 \cdot RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}_{(ж)}} + 0,5 \cdot RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)}}$.

Стандартные энергии Гиббса реакций

$$\Delta G_T^\circ (4.36) = - (1305000 \pm 40000) + (660 \pm 30) \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_T^\circ (4.37) = - (1114000 \pm 70000) + (556 \pm 40) \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

Получим линию ликвидус системы $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$. Диаграмма состояния системы $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$ представлена на рис. 10.

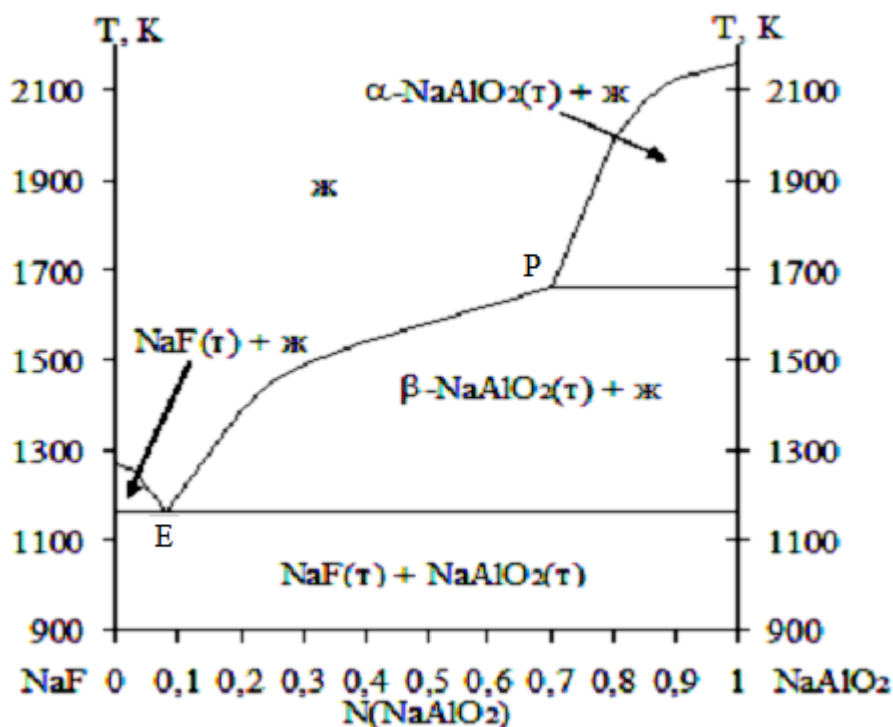


Рис. 10. Диаграмма состояния системы $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$

Расчетная диаграмма состояния системы $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$ характеризуется наличием точки эвтектики E (0,08 мольных долей NaAlO_2 , $T = 1160 \text{ K}$) и перитектики P (0,70 мольных долей NaAlO_2 , $T = 1660 \text{ K}$).

Квазибинар $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$

Рассматриваем равновесия $\text{NaF}_{(ж)} = \text{NaF}_{(т)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$, используя выражения (4.30, 4.32), а также равновесие $0,5\text{Na}_2\text{O}_{(ж)} + 5,5\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)} = \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17(т)}$, которое выразим как

$$\Delta G_T^\circ = 0,5 \cdot RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}_{(ж)}} + 5,5 \cdot RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)}} \quad (4.38)$$

Стандартная энергия Гиббса этой реакции

$$\Delta G_T^\circ = - (331000 \pm 20000) + (258 \pm 20) \cdot T, \text{ Дж/моль}$$

Рассчитываем уравнения (4.30), (4.32) и (4.38), с учетом выражений (4.31), (4.34). Получим линию ликвидус системы $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. Диаграмма состояния системы $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ представлена на рис. 11.

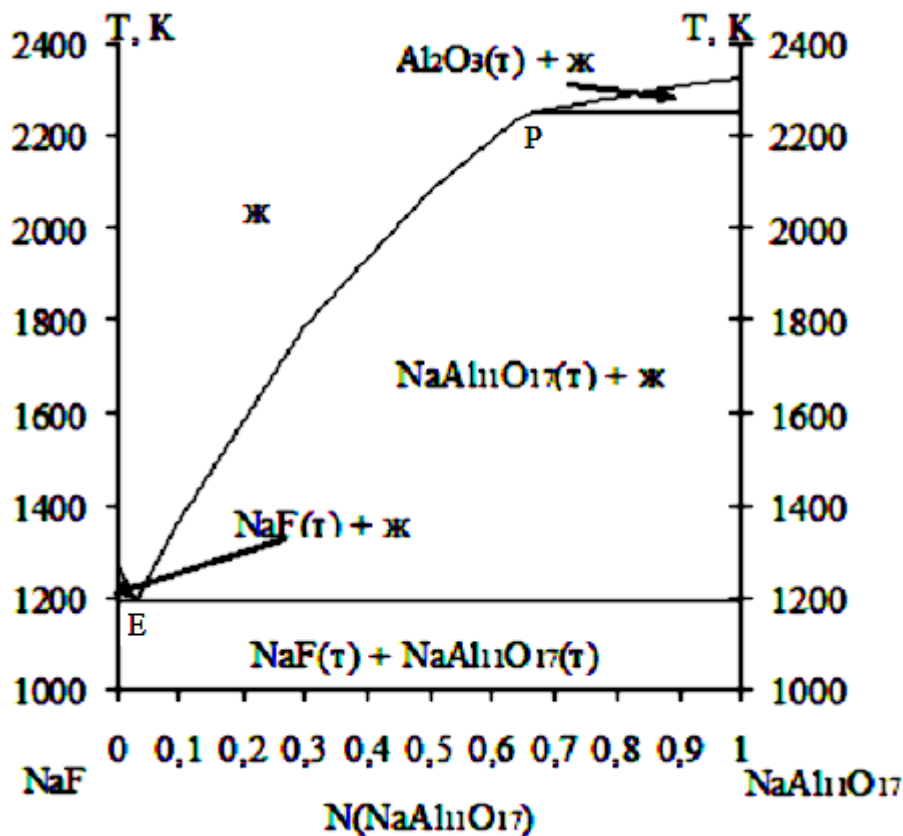


Рис. 11. Диаграмма состояния системы $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$

Диаграмма состояния системы $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ характеризуется большим полем кристаллизации $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, а также наличием точек эвтектики Е (0,03 мольных долей $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $T = 1190 \text{ K}$) и перитектики Р (0,67 мольных долей $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $T = 2250 \text{ K}$).

Квазибинар $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Диаграмма $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ эвтектического типа. Равновесие корунда с расплавом описывали уравнением (4.32), а криолита с расплавом $3\text{NaF}_{(\text{ж})} + \text{AlF}_{3(\text{ж})} = \text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{т})}$, выражали как

$$\Delta G_T^\circ = 3 \cdot RT \ln a_{\text{NaF}_{(\text{ж})}} + RT \ln a_{\text{AlF}_{3(\text{ж})}} = -579000 + 358 \cdot T, \text{ Дж} \quad (4.39)$$

Активность $\text{NaF}_{(\text{ж})}$ описывали уравнением (4.29), а $\text{AlF}_{3(\text{ж})}$ уравнением

$$\begin{aligned} RT \ln a_{\text{AlF}_{3(\text{ж})}} = & RT \ln x_3 y_2^3 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{32}^{11} + \\ & + y_1 x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(1,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)}(T)] + \\ & + y_2 x_1^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{13}^{(2,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{13}^{(2,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{13}^{(2,3)}(T)] + \\ & + 3 \cdot \{x_1 y_2^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12}(T)] + \\ & + x_3 y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)]\}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 12.

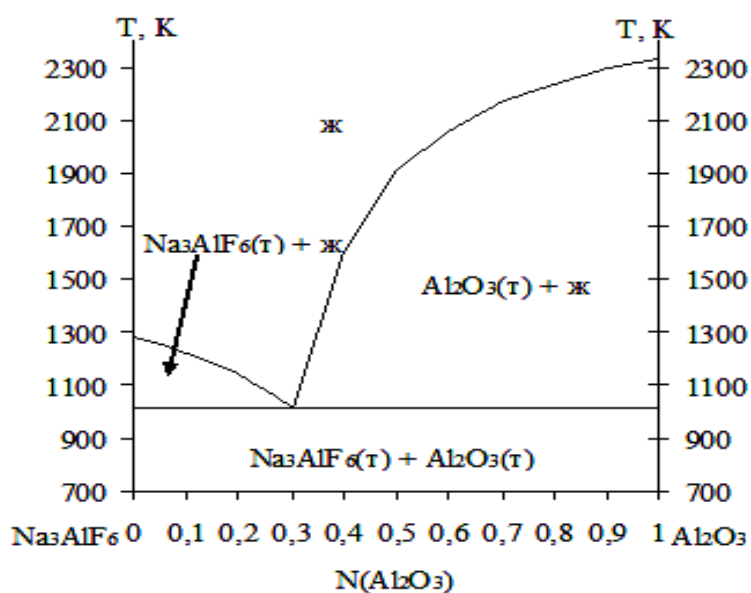


Рис. 12. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Также данная диаграмма состояния системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ рассчитана в программном пакете «FactSage» (рис. 13). Диаграмма состояния системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ простая эвтектическая. Координаты точки эвтектики отличаются: мольная доля $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3$, $T = 1010 \text{ K}$ (по расчетам теории «регулярных» ионных растворов) и мольная доля $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,175$, $T = 1233 \text{ K}$ (по расчетам программы «FactSage»). Диаграмма $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$, рассчитанная в рамках теории «регулярных» ионных растворов ближе к экспериментальным данным, чем диаграмма, построенная программой «FactSage».

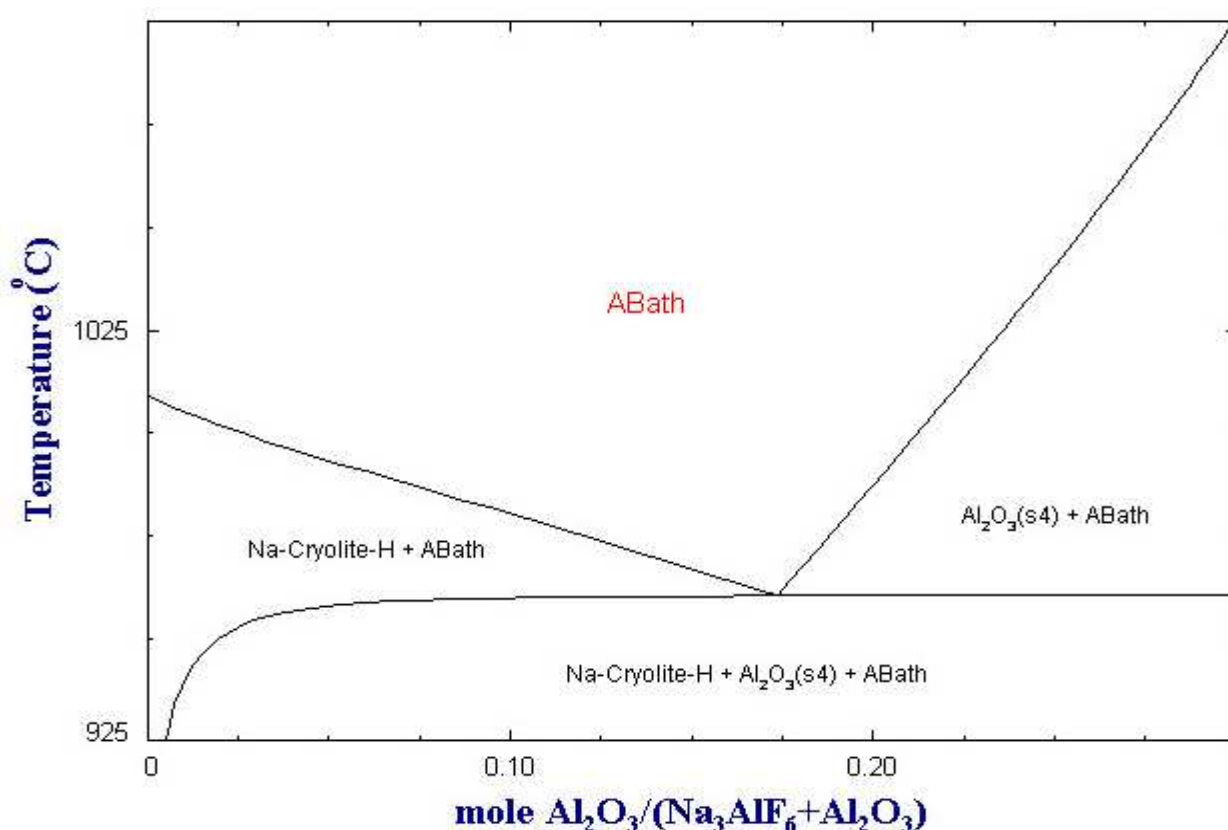


Рис. 13. Результаты термодинамического моделирования диаграммы состояния системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в программном пакете «FactSage»

Квазибинар $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Рассчитываем равновесия $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, $3\text{NaF}_{(\text{ж})} + \text{AlF}_{3(\text{ж})} = \text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{т})}$, используя выражения (4.32) и (4.39), а равновесие $5\text{NaF}_{(\text{ж})} + 3\text{AlF}_{3(\text{ж})} = 5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_{3(\text{т})}$ выразим как

$$\Delta G_T^\circ = 5 \cdot RT \ln a_{\text{NaF}_{(\text{ж})}} + 3 \cdot RT \ln a_{\text{AlF}_{3(\text{ж})}}, \quad (4.41)$$

где $\Delta G_T^\circ = -3906700 + 3400 \cdot T$, Дж/моль.

Рассчитываем по уравнениям (4.32), (4.39) и (4.41), с учетом выражений (4.29), (4.40), получим линию ликвидус системы $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Диаграмма состояния системы $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 14.

Расчетная диаграмма состояния системы $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуется наличием точки эвтектики с координатами 0,40 мольных долей Al_2O_3 , $T = 950$ К. Между фазами Na_3AlF_6 и $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ находится перитектика (0,14 мольных долей Al_2O_3 , $T = 1010$ К).

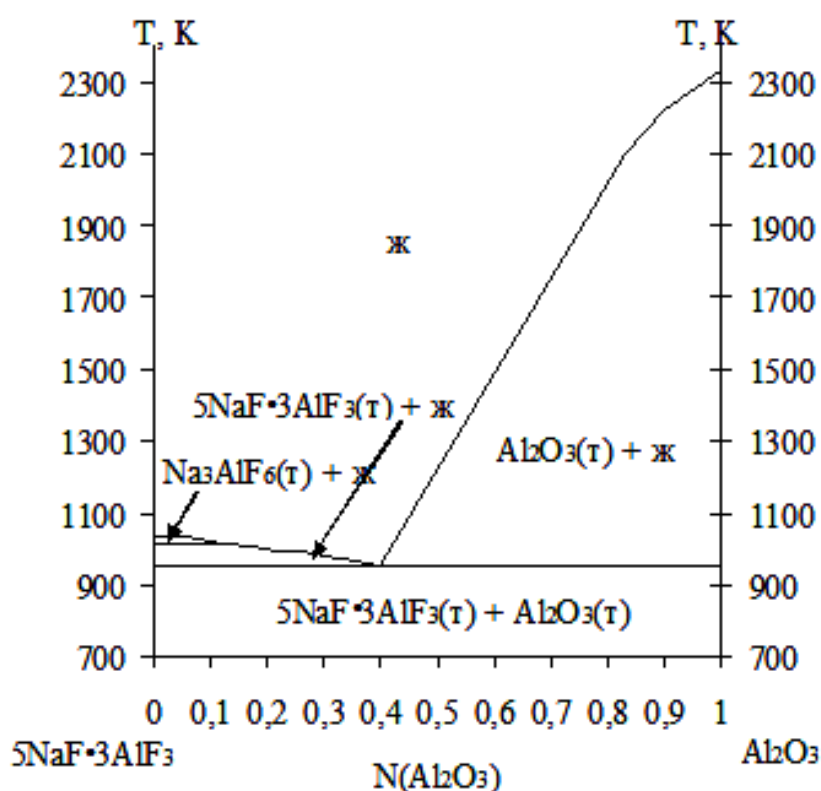


Рис. 14. Диаграмма состояния системы $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Квазибинар $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Рассчитываем равновесие $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, по уравнению (4.32), а равновесие $\text{NaF}_{(\text{ж})} + \text{AlF}_{3(\text{ж})} = \text{NaAlF}_{4(\text{т})}$ выразим как

$$\Delta G_T^\circ = RT \ln a_{\text{NaF}_{(\text{ж})}} + RT \ln a_{\text{AlF}_{3(\text{ж})}} \quad (4.42)$$

$$\Delta G_T^\circ = -83300 + 700 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

Рассчитываем по уравнениям (4.32), (4.42), с учетом выражений (4.29) и (4.40).
 Результаты расчетов представлены на рис. 15.

Диаграмма состояния системы $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ с простой эвтектикой координаты которой $N(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,05$, $T = 980$ К и обширной областью кристаллизации Al_2O_3 .

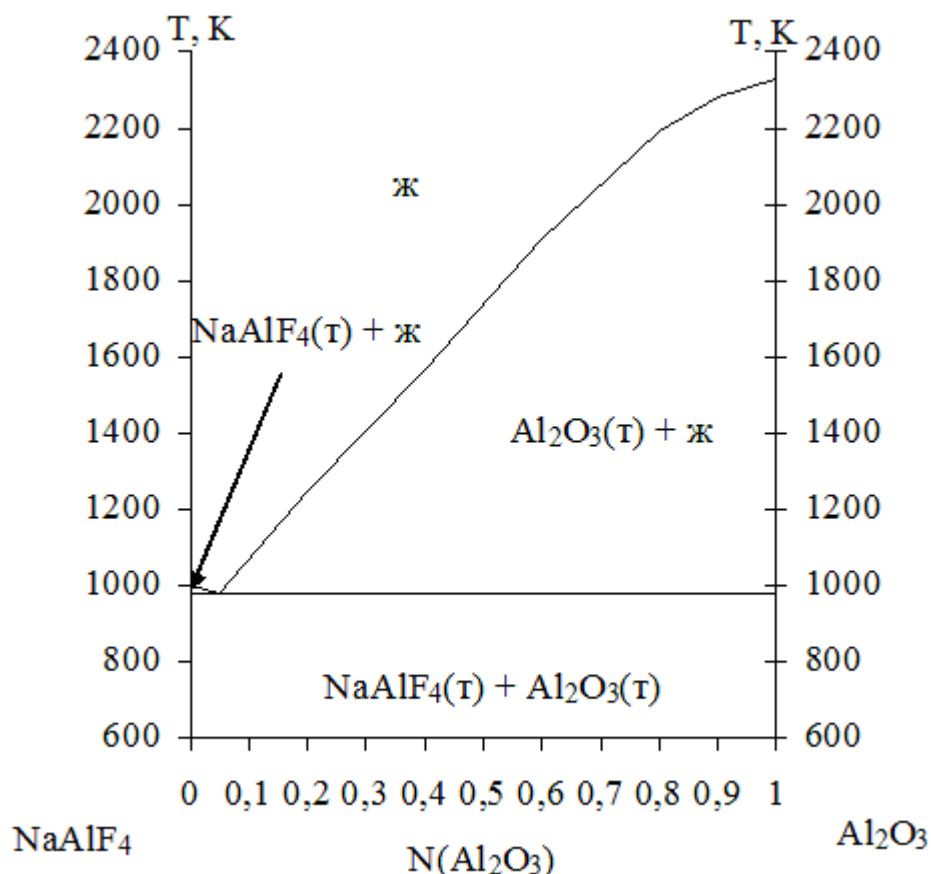


Рис. 15. Диаграмма состояния системы $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$

4.4. Моделирование функций смешения и избыточных функций расплавов

Перейдем к моделированию термодинамических свойств расплавов системы Na, Al // O, F . Для этого воспользуемся формулами (2.29), (2.32), (2.33), (2.36), (2.37), (2.38).

Результаты расчетов термодинамических функций для расплавов системы $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ в интервале температур 800 – 1100 °С представлены в табл. 3 и на рис. 16 – 20.

Результаты расчетов молярных функций смешения и избыточных функций
на квазибинаре NaF – AlF₃

Состав расплава, мол. %		$H_m^M = H^E$,	S_m^M ,	G_m^M ,	S^E ,	G^E ,
NaF	AlF ₃	кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль
t = 800 °C						
60	40	-273,69	-216,39	-41,50	-221,99	-35,50
55	45	-263,82	-206,78	-41,95	-212,50	-35,81
50	50	-247,88	-192,29	-41,54	-198,06	-35,36
45	55	-226,97	-173,93	-40,35	-179,65	-34,21
40	60	-202,23	-152,69	-38,40	-158,28	-32,39
39	61	-196,92	-148,18	-37,92	-153,74	-31,96
t = 900 °C						
88	12	-31,56	-15,54	-13,34	-18,59	-9,76
84	16	-39,83	-19,69	-16,73	-23,34	-12,44
61	39	-66,98	-32,55	-28,80	-38,11	-22,28
55	45	-68,73	-33,06	-29,96	-38,78	-23,24
50	50	-68,62	-32,68	-30,30	-38,44	-23,54
45	55	-67,14	-31,61	-30,07	-37,33	-23,36
40	60	-64,34	-29,90	-29,27	-35,49	-22,70
35	65	-60,26	-27,60	-27,89	-32,98	-21,57
32	68	-57,22	-25,95	-26,78	-31,16	-20,66
t = 1000 °C						
100	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
85	15	130,93	119,31	-20,95	115,80	-16,48
81	19	148,89	136,37	-24,71	132,33	-19,56
68	32	168,44	158,08	-32,80	152,87	-26,16
60	40	157,22	150,97	-34,96	145,37	-27,84
55	45	143,73	140,66	-35,34	134,94	-28,05
50	50	126,59	126,94	-35,01	121,18	-27,67
45	55	106,92	110,72	-34,02	105,00	-26,74
40	60	85,83	92,89	-32,42	87,29	-25,29
35	65	64,44	74,37	-30,23	68,98	-23,37
30	70	43,87	56,05	-27,48	50,97	-21,02
25	75	25,22	38,84	-24,22	34,17	-18,27
t = 1100 °C						
100	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	10	235,56	193,02	-29,46	190,32	-25,75
80	20	368,13	302,85	-47,68	298,69	-41,97

Продолжение таблицы 3

70	30	416,69	345,06	-57,07	339,98	-50,10
60	40	400,23	334,65	-59,24	329,06	-51,56
50	50	337,77	286,56	-55,69	280,80	-47,77
40	60	248,28	215,68	-47,85	210,08	-40,16
30	70	150,76	136,85	-37,13	131,77	-30,16
20	80	64,21	64,90	-24,89	60,74	-19,18
10	90	7,63	14,56	-12,36	11,86	-8,65
0	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

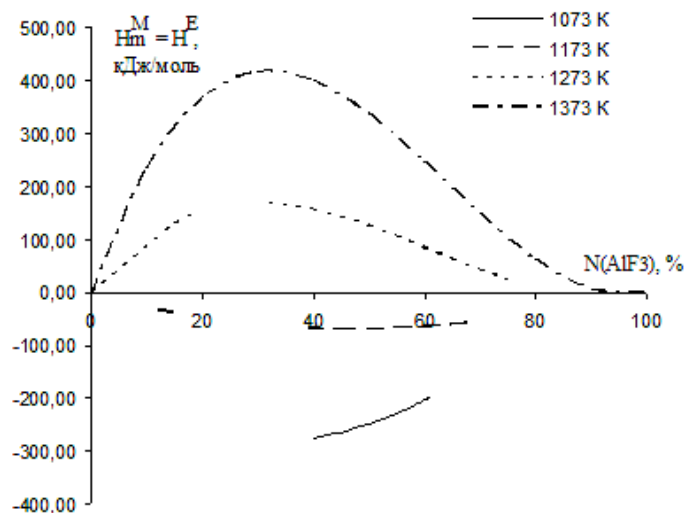


Рис. 16. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $NaF - AlF_3$ в интервале температур 1073 – 1373 К

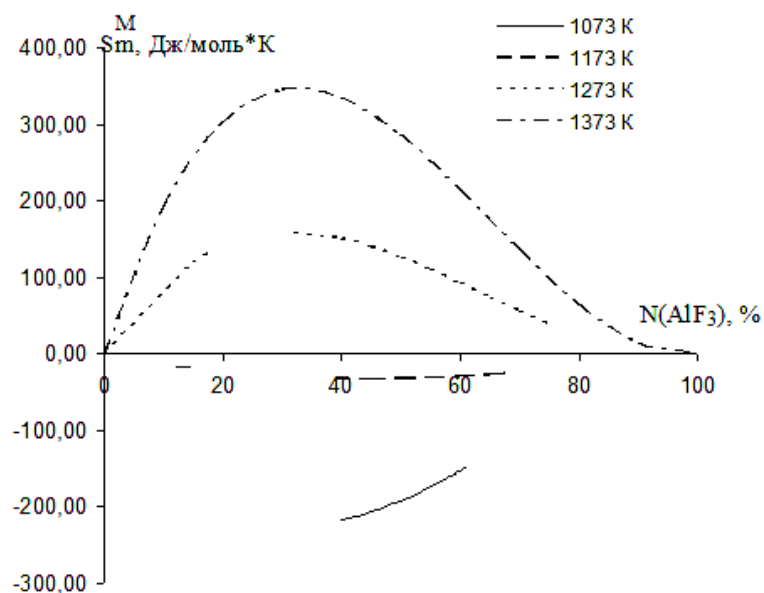


Рис. 17. Молярная энтропия смешения расплавов системы $NaF - AlF_3$ в интервале температур 1073 – 1373 К

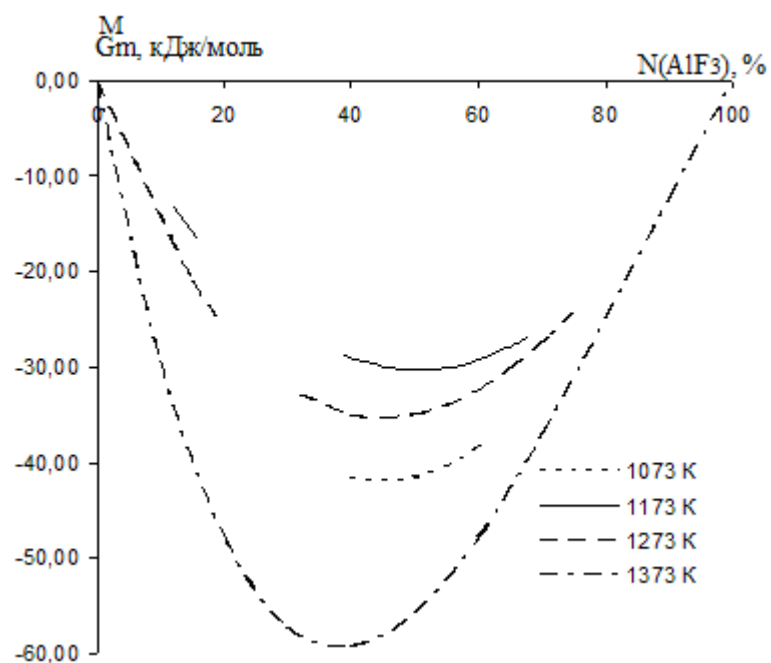


Рис. 18. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $NaF - AlF_3$ в интервале температур 1073 – 1373 К

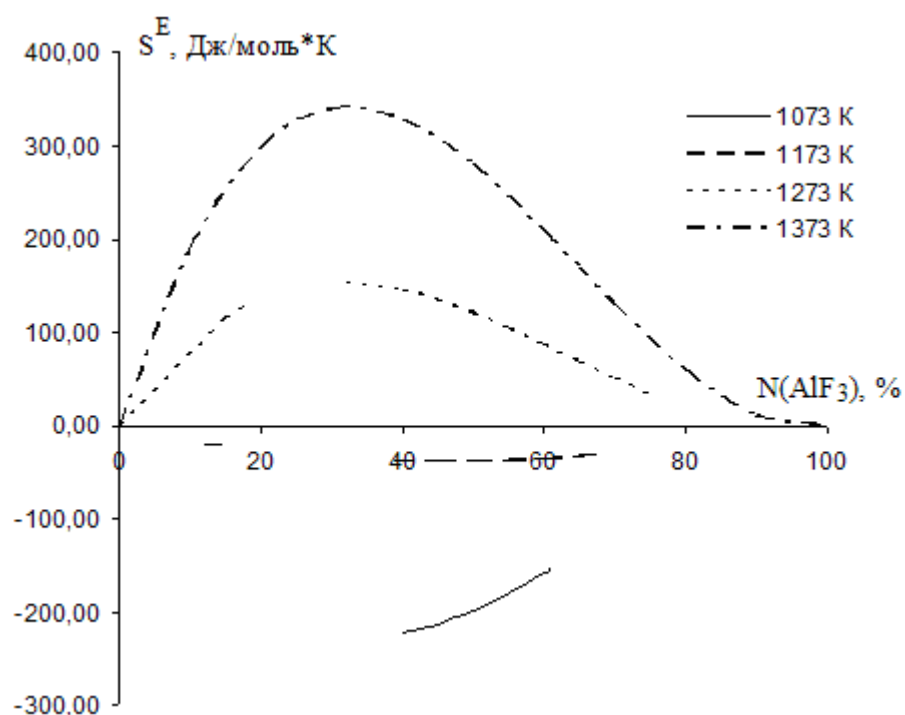


Рис. 19. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $NaF - AlF_3$ в интервале температур 1073 – 1373 К

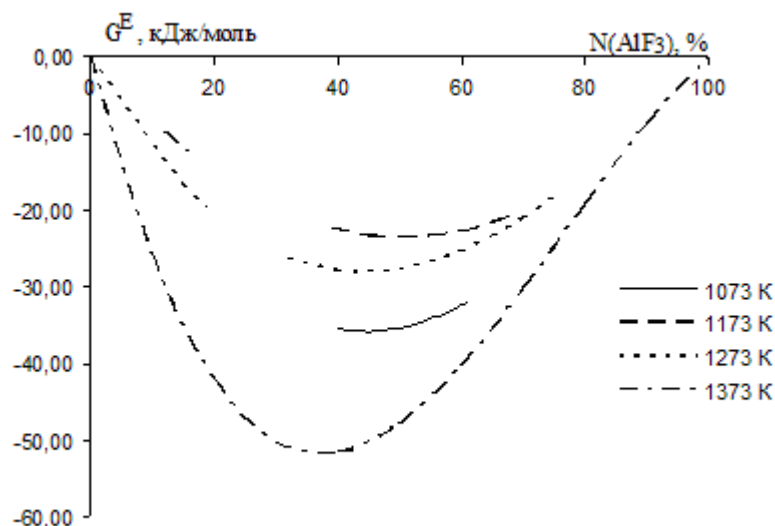


Рис. 20. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы NaF – AlF₃ в интервале температур 1073 – 1373 К

Фторидные расплавы системы NaF – AlF₃ устойчивы при всех температурах ($G_m^M < 0$), испытывают отрицательные отклонения от идеальности ($G^E < 0$). При 1000 – 1100 °С расплавы образуются с поглощением тепла ($H_m^M > 0$) и с разупорядочением ($S_m^M > 0$). Избыточная энергия Гиббса G^E отрицательна и по абсолютной величине изменяется в пределах 0 – 50 кДж/моль.

Результаты расчетов функций смешения и избыточных функций расплавов Na₂O – Al₂O₃ в интервале температур 1500 – 1800 °С представлены в табл. 4 и на рис. 21 – 23. Учет концентрационной и температурной зависимостей энергетических параметров обобщенной модели «регулярных» ионных растворов позволил более корректно оценить энтропию смешения и избыточную энтропию.

Расплавы Na₂O – Al₂O₃ образуются с экзотермическим эффектом ($H_m^M < 0$) и упорядочением ($S_m^M < 0$) (табл. 10). При 1500 – 1600 °С расплавы данной системы являются устойчивыми ($G_m^M < 0$) во всей области их существования. Они испытывают сильные отрицательные отклонения (по G^E) от идеальности. Однако, ситуация в корне меняется при 55 мол. % Al₂O₃ и выше и температурах

1700 – 1800 °С. Здесь расплавы теряют устойчивость ($G_m^M > 0$), испытывая положительные отклонения от идеальности ($G^E > 0$).

Таблица 4

Результаты расчетов молярных функций смешения и избыточных функций на квазибинаре $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Состав расплава, мол. %		$H_m^M = H^E$, кДж/моль	S_m^M , Дж/моль·К	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	G^E , кДж/моль
Na_2O	Al_2O_3					
t = 1500 °С						
100	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
95	5	-106,09	-28,72	-55,18	-32,02	-49,32
90	10	-221,68	-72,25	-93,58	-77,65	-84,00
85	15	-340,71	-125,15	-118,83	-132,17	-106,36
79,2	20,8	-475,98	-192,42	-134,82	-200,92	-119,75
70,4	29,6	-659,85	-293,94	-138,70	-304,04	-120,79
t = 1600 °С						
100	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
95	5	-100,73	-25,78	-52,44	-29,09	-46,25
90	10	-216,22	-69,27	-86,47	-74,68	-76,35
85	15	-338,30	-123,85	-106,34	-130,88	-93,17
79,2	20,8	-478,65	-193,91	-115,46	-202,41	-99,53
75	25	-574,17	-245,23	-114,86	-254,58	-97,34
70,6	29,4	-664,82	-296,56	-109,37	-306,63	-90,50
69,6	30,4	-683,75	-307,63	-107,57	-317,84	-88,44
37	63	-812,87	-422,80	-20,96	-433,76	-0,44
32,5	67,5	-750,08	-393,42	-13,21	-403,90	6,43
t = 1700 °С						
100	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
95	5	-91,50	-20,99	-50,08	-24,29	-43,57
90	10	-203,53	-62,69	-79,85	-68,10	-69,18
85	15	-326,23	-117,59	-94,22	-124,62	-80,35
79,2	20,8	-470,46	-189,67	-96,23	-198,18	-79,46
75	25	-569,83	-243,00	-90,40	-252,35	-71,95
70,6	29,4	-664,70	-296,52	-79,67	-306,59	-59,80
62,5	37,5	-802,98	-380,23	-52,78	-391,23	-31,08
40	60	-845,89	-436,99	16,28	-448,18	38,36
37	63	-811,09	-421,80	21,11	-432,75	42,73

28,7	71,3	-672,00	-354,41	27,25	-364,38	46,92
t = 1800 °C						
100	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
95	5	-78,03	-14,34	-48,30	-17,64	-41,46
90	10	-182,89	-52,50	-74,06	-57,91	-62,85
85	15	-303,51	-106,38	-82,98	-113,41	-68,41
79,2	20,8	-450,24	-179,71	-77,71	-188,21	-60,09
75	25	-553,89	-235,14	-66,44	-244,49	-47,06
70,6	29,4	-654,77	-291,63	-50,23	-301,70	-29,35
62,5	37,5	-806,38	-381,92	-14,66	-392,92	8,14
58,3	41,7	-862,20	-417,87	4,05	-429,17	27,47
45	55	-913,57	-465,29	50,97	-476,73	74,69
40	60	-880,94	-454,24	60,70	-465,43	83,90
32,5	67,5	-781,58	-408,61	65,47	-419,10	87,21
25,8	74,2	-648,67	-341,86	60,01	-351,36	79,69

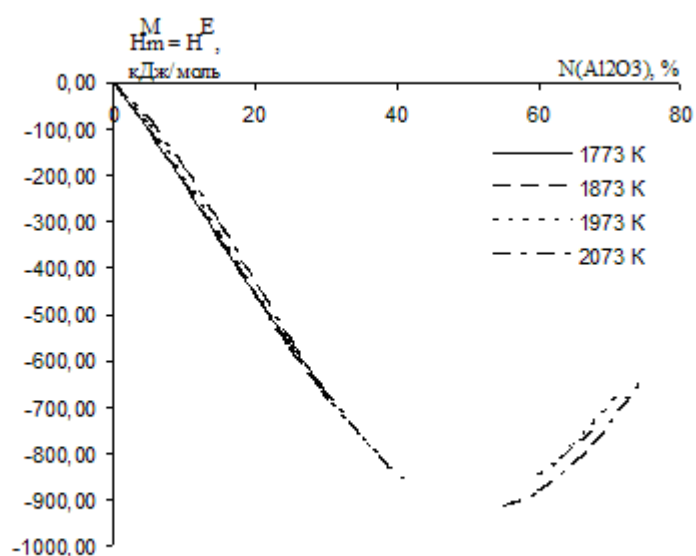


Рис. 21. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $Na_2O - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

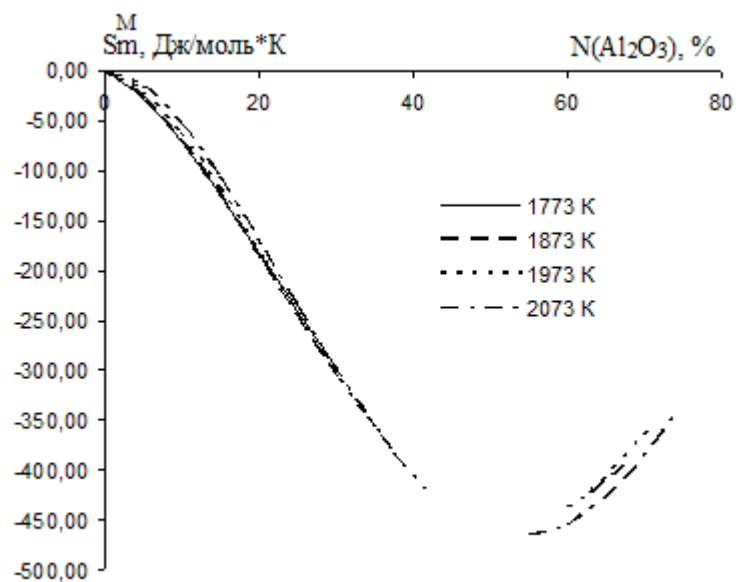


Рис. 22. Молярная энтропия смешения расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

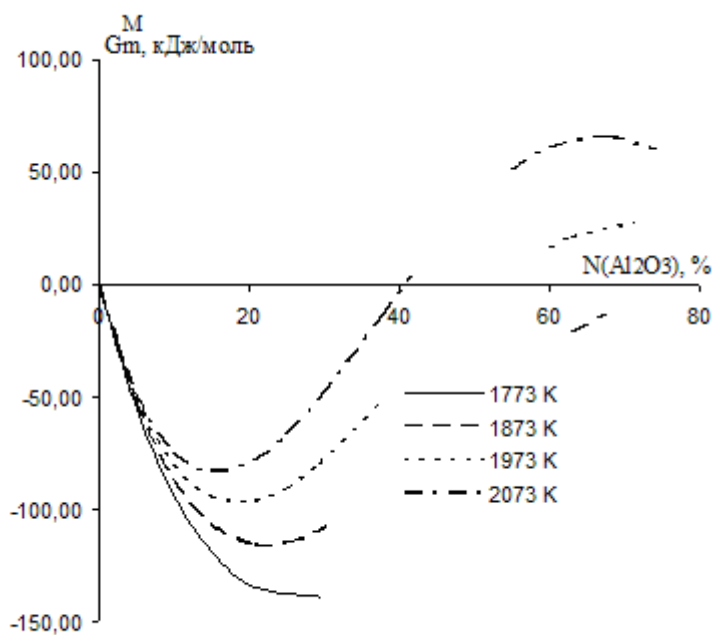


Рис. 23. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

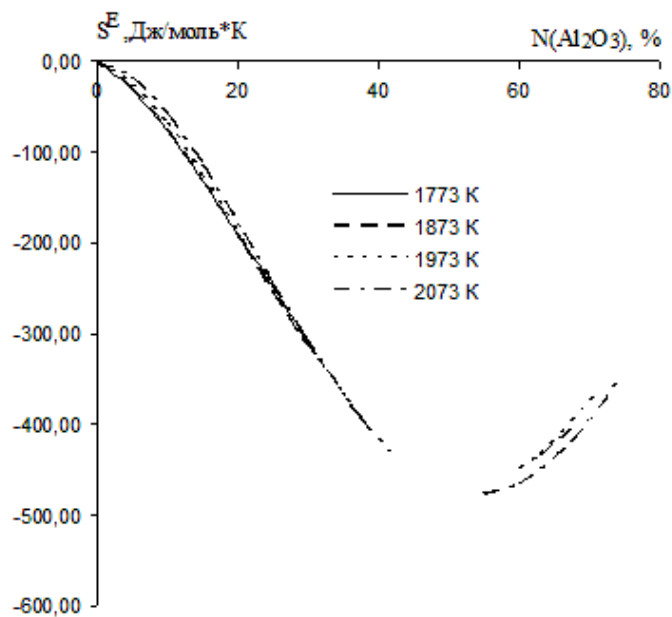


Рис. 24. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $Na_2O - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

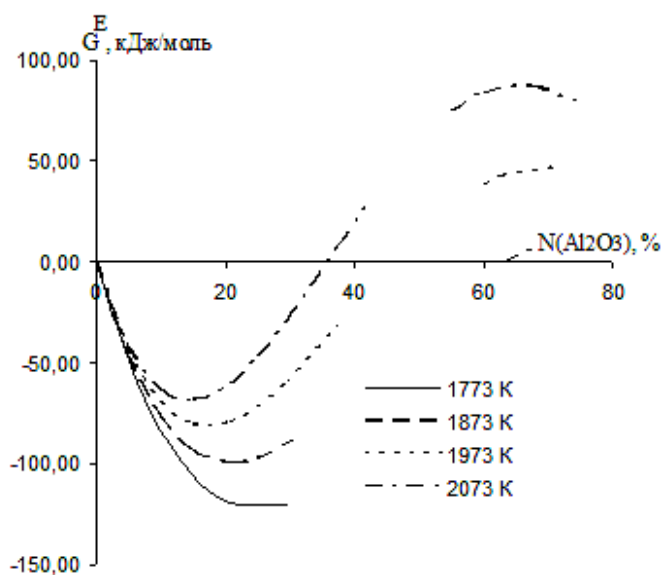


Рис. 25. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы $Na_2O - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

Моделирование термодинамические свойства жидких оксидов $Na_2O - NaF$ проводили в интервале температур 800 – 1100 °С. Результаты расчетов представлены в табл. 5 и на рис. 26 – 30.

Таблица 5

Результаты расчетов молярных функций смешения и избыточных функций на квазибинаре Na₂O – NaF

Состав расплава, мол. %		$H_m^M = H^E$,	S_m^M ,	G_m^M ,	S^E ,	G^E ,
Na ₂ O	NaF	кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль
t = 800 °C						
76	24	40,25	52,45	-16,03	47,87	-11,12
70	30	41,50	56,92	-19,58	51,85	-14,13
60	40	41,14	60,79	-24,09	55,19	-18,08
50	50	40,09	61,85	-26,27	56,08	-20,08
40	60	39,48	60,78	-25,74	55,19	-19,74
37	63	39,32	59,99	-25,05	54,51	-19,17
t = 900 °C						
86	14	32,64	39,17	-13,30	35,80	-9,35
80	20	38,24	48,17	-18,26	44,01	-13,38
70	30	41,50	56,92	-25,27	51,85	-19,31
60	40	41,14	60,79	-30,17	55,19	-23,60
50	50	40,09	61,85	-32,45	56,08	-25,69
40	60	39,48	60,78	-31,82	55,19	-25,26
30	70	38,59	56,91	-28,17	51,84	-22,21
26	74	37,66	54,16	-25,87	49,40	-20,29
t = 1000 °C						
100	0	0	0	0	0	0
90	10	26,60	31,01	-12,87	28,30	-9,43
80	20	38,24	48,17	-23,07	44,01	-17,78
70	30	41,50	56,92	-30,96	51,85	-24,49
60	40	41,14	60,79	-36,24	55,19	-29,12
50	50	40,09	61,85	-38,64	56,08	-31,30
40	60	39,48	60,78	-37,90	55,19	-30,78
30	70	38,59	56,91	-33,86	51,84	-27,40
17	83	32,66	44,09	-23,46	40,30	-18,64
t = 1100 °C						
100	0	0	0	0	0,00	0
90	10	26,60	31,01	-15,97	28,30	-12,26
80	20	38,24	48,17	-27,89	44,01	-22,18
70	30	41,50	56,92	-36,65	51,85	-29,68
60	40	41,14	60,79	-42,32	55,19	-34,64
50	50	40,09	61,85	-44,82	56,08	-36,91
30	70	38,59	56,91	-39,55	51,84	-32,58
10	90	24,10	31,00	-18,46	28,29	-14,74
5	95	14,17	17,72	-10,16	16,07	-7,89

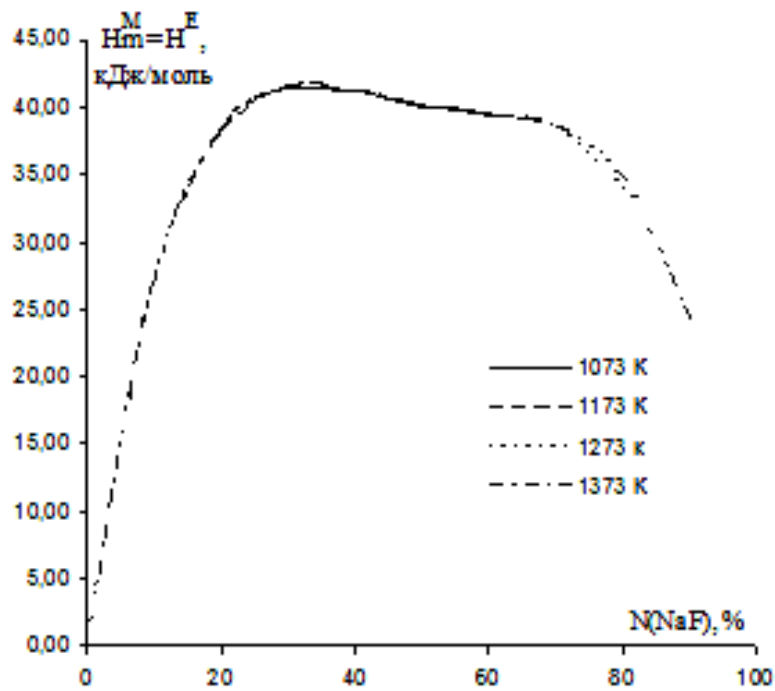


Рис. 26. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ в интервале температур 1073 – 1373 К

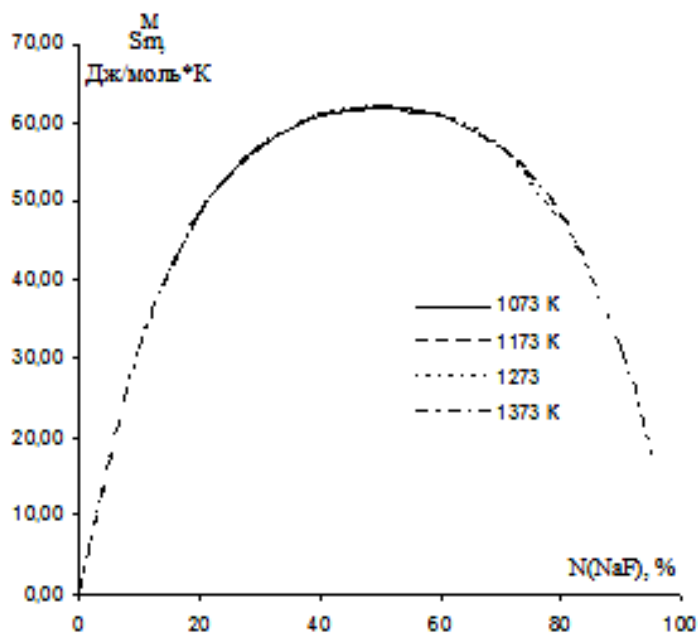


Рис. 27. Молярная энтропия смешения расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ в интервале температур 1073 – 1373 К

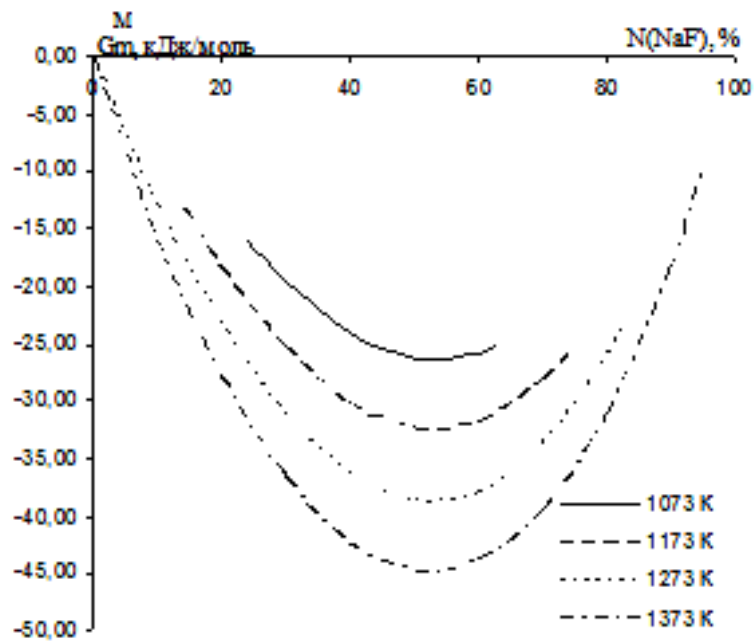


Рис. 28. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ в интервале температур 1073 – 1373 К

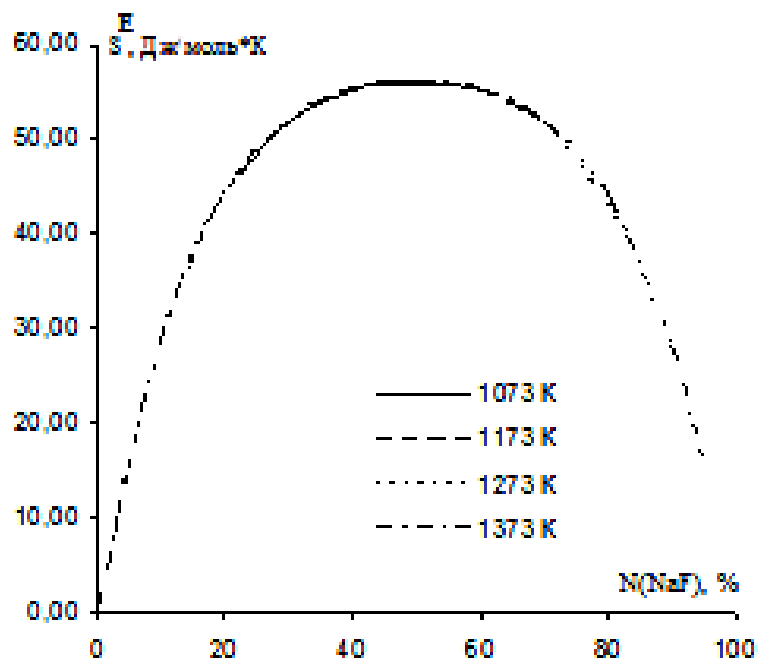


Рис. 29. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ в интервале температур 1073 – 1373 К

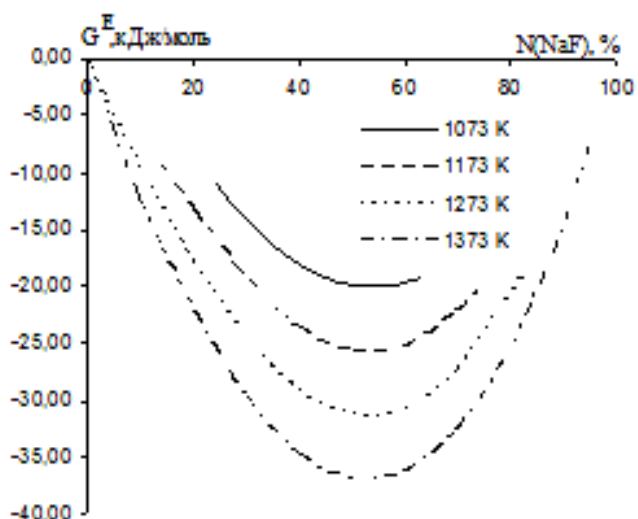


Рис. 30. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ в интервале температур 1073 – 1373 К

Моделировали термодинамические свойства жидких оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$, в интервале температур 900 – 1200 °С. Результаты расчетов представлены в табл. 6 и на рис. 31 – 35.

Таблица 6

Результаты расчетов молярных функций смешения и избыточных функций на квазибинаре $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$

Состав расплава, мол. %		$H_m^M = H^E$, кДж/моль	S_m^M , Дж/моль·К	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	G^E , кДж/моль
Al_2O_3	AlF_3					
t = 900 °С						
69	31	191,56	186,64	-27,37	171,20	-9,26
65	35	201,84	201,32	-34,31	185,17	-15,36
58	42	217,98	223,90	-44,65	206,93	-24,75
t = 1000 °С						
87	13	118,46	100,11	-8,98	90,47	3,29
80	20	154,57	138,61	-21,88	126,13	-5,99
70	30	188,80	182,76	-43,85	167,52	-24,45
60	40	213,55	217,86	-63,78	201,07	-42,42
55	45	224,43	232,32	-71,31	215,15	-49,46

t = 1100 °C						
100	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	10	98,18	80,96	-12,99	72,85	-1,85
80	20	154,57	138,61	-35,74	126,13	-18,60
70	30	188,80	182,76	-62,12	167,52	-41,21
60	40	213,55	217,86	-85,57	201,07	-62,52
51	49	232,60	242,20	-99,94	224,92	-76,21
t = 1200 °C						
100	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	10	98,18	80,96	-21,08	72,85	-9,14
80	20	154,57	138,61	-49,60	126,13	-31,21
70	30	188,80	182,76	-80,40	167,52	-57,96
60	40	213,55	217,86	-107,36	201,07	-82,63
50	50	234,55	244,41	-125,46	227,12	-99,99
47	53	240,13	250,32	-128,58	233,07	-103,18

С точки зрения термодинамики расплавы системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ (табл. 5, 6) являются устойчивыми фазами ($G_m^M < 0$). Они испытывают отрицательные отклонения ($G^E < 0$) от идеальности. Стабилизирующим фактором систем выступает энтропийный ($S_m^M > 0$, $S^E > 0$, $H_m^M = H^E > 0$), тогда как расплавы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ образуются с эндотермическим эффектом ($H_m^M > 0$) и разупорядочением ($S_m^M > 0$).

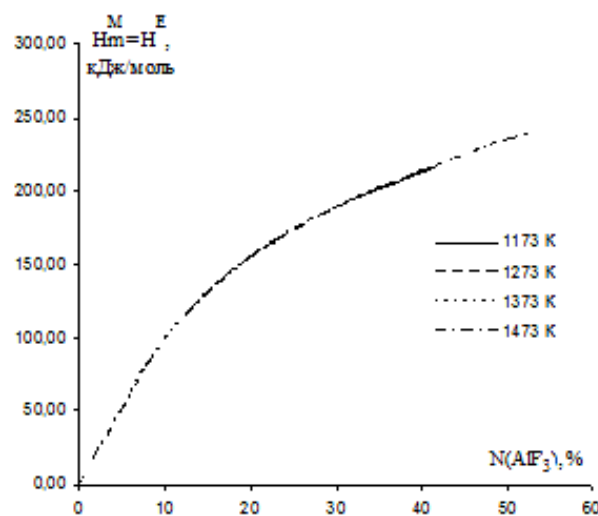


Рис. 31. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ в интервале температур 1173 – 1473 К

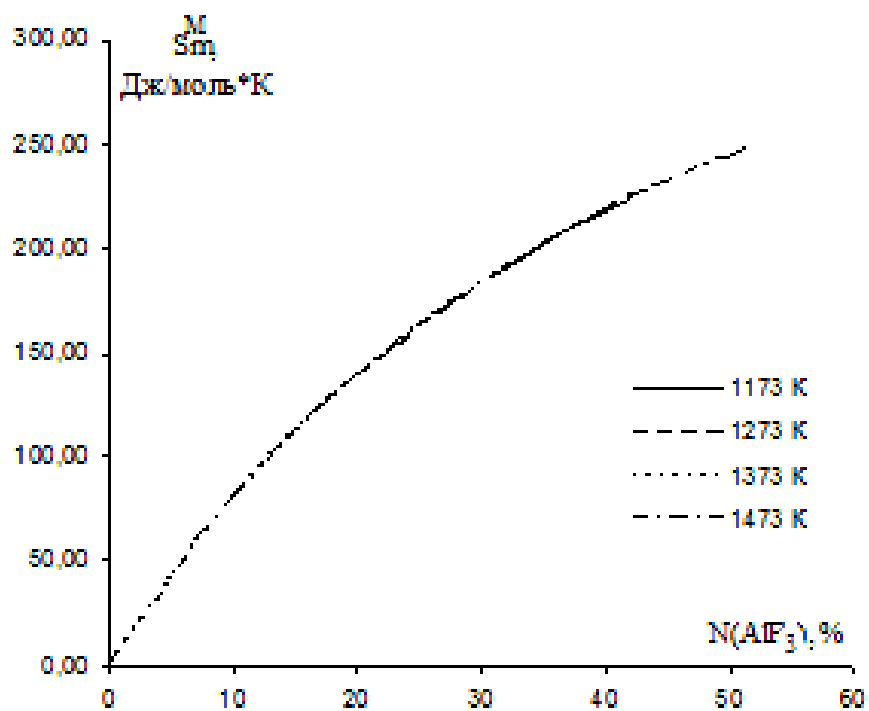


Рис. 32. Молярная энтропия смешения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ в интервале температур 1173 – 1473 К

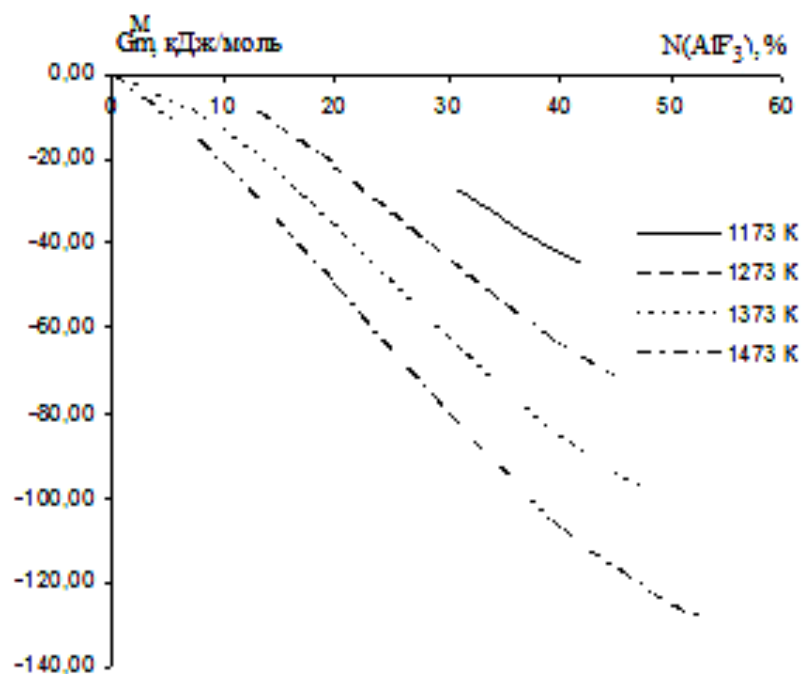


Рис. 33. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ в интервале температур 1173 – 1473 К

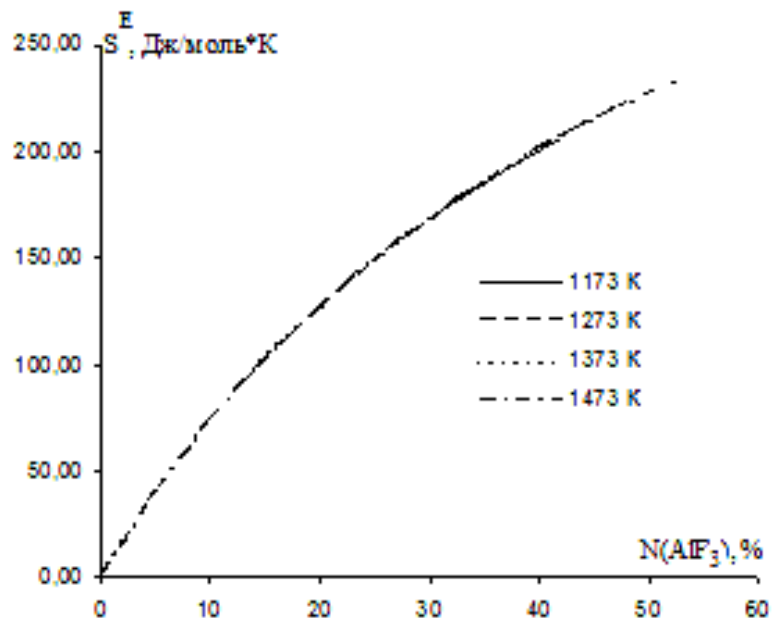


Рис. 34. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ в интервале температур 1173 – 1473 К

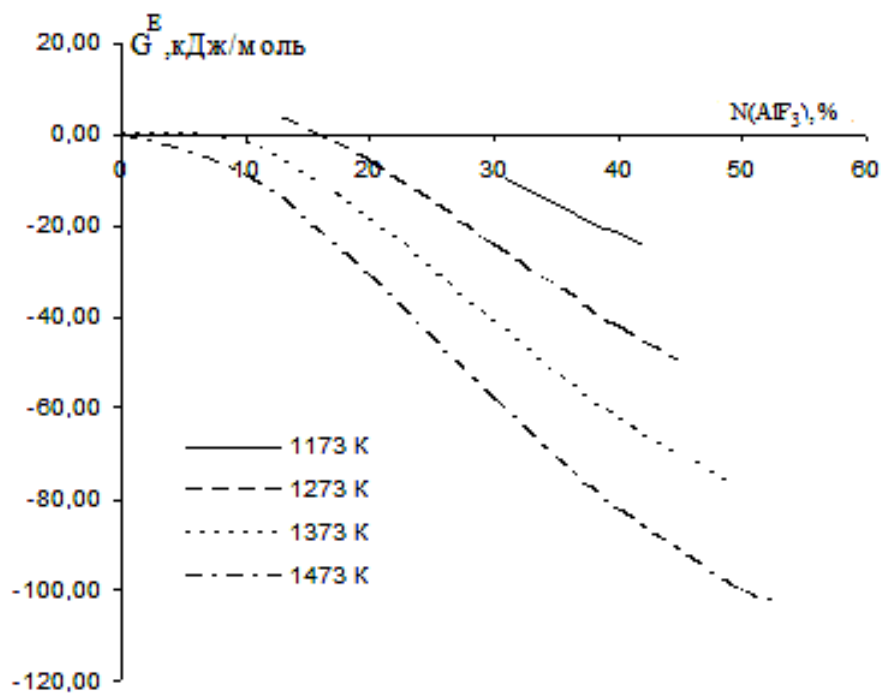


Рис. 35. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ в интервале температур 1173 – 1473 К

5.1. Шлаки системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

Способ раскисления металла при обработке его шлаком вне печи можно рассматривать как разновидность диффузионного раскисления, проводимого не в печи, а в ковше или в специальном агрегате и отличающегося большой скоростью процесса. Если при выпуске из печи в ковш металл перемешивать со шлаком, не содержащем окислов железа, то происходит то же, что и при диффузионном раскислении – диффузия кислорода из металла в шлак.

Перемешивание металла со шлаком можно осуществлять другими способами (например, продувкой инертным газом).

Процесс протекает с большой скоростью, так как струя металла при падении со значительной высоты на поверхность шлака дробится на капли, в результате чего образуется шлакометаллическая эмульсия с очень большой поверхностью контакта металл – шлак. Шлаки специально готовят отдельно (в отдельном плавильном агрегате) и их поэтому называют «синтетическими».

Для того чтобы при перемешивании синтетического шлака с металлом добиться уменьшения окисленности металла, главным является соблюдение требования минимального содержания окислов железа в таком шлаке. Если же к этому требованию прибавить другое, заключающееся в обеспечении максимальной активности CaO , то тогда создадутся благоприятные условия для удаления не только кислорода, но и серы. Для обработки металла при выпуске из печи используют шлак, почти нацело состоящий из CaO и Al_2O_3 . В таком шлаке значение $a_{(\text{CaO})}$ высоко, а значение $a_{(\text{FeO})}$ минимально, кроме того, поверхность контакта шлака с металлом очень высока – все это создает очень хорошие условия для удаления из металла серы. Одновременно в шлак переходит и растворенный в металле кислород [3]. Наиболее сильно понижает температуру плавления и повышают жидкотекучесть шлака присадки плавикового шпата. Он состоит преимущественно из CaF_2 (90...95 %), который входит в значительных количествах в состав флюсов [113].

Синтетические шлаки должны характеризоваться не только более низкими температурой плавления и стоимостью, но должны удовлетворять еще одному требованию: они должны плохо смачиваться металлом, для того чтобы после перемешивания более полно отделяться от него. Существенным достоинством данного метода является также повышение стабильности (от плавки к плавке) свойств металла, обработанного синтетическими шлаками одного и того же состава.

5.2. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$

Оксидно-фторидные расплавы системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ широко используются в качественной металлургии для рафинирования металлических расплавов [2].

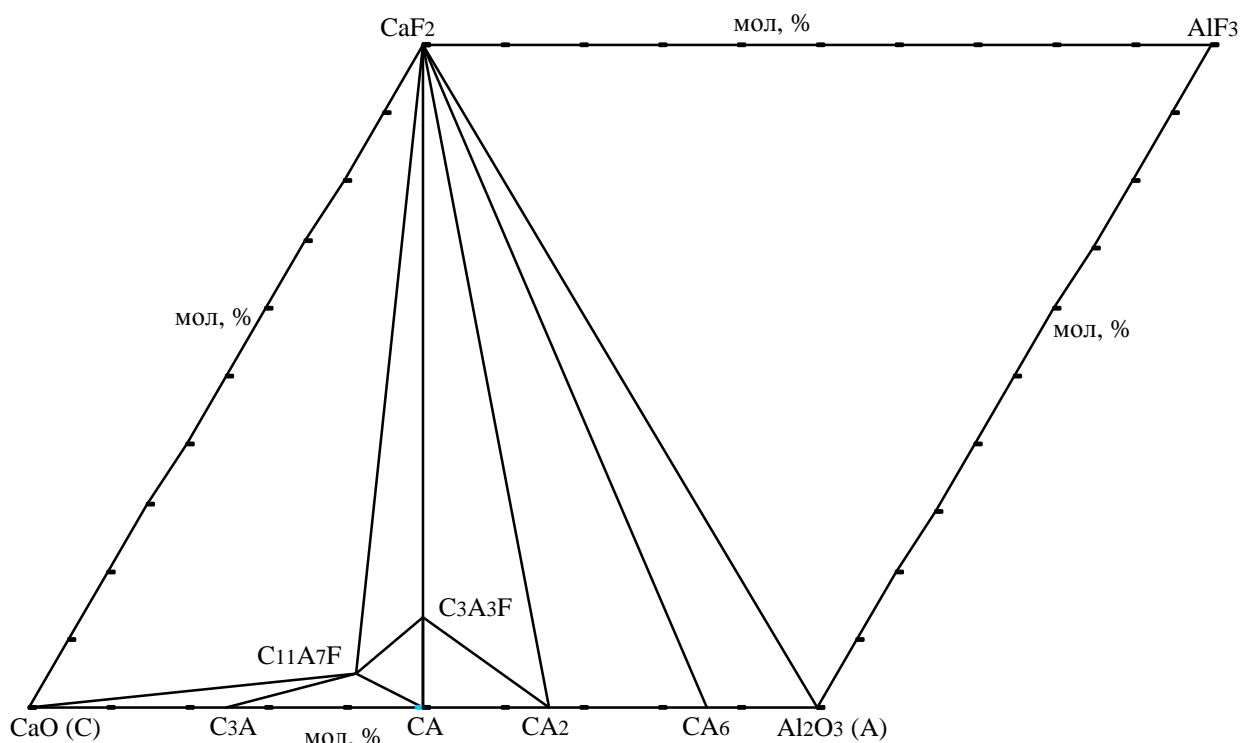


Рис. 36. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ [2, 85] содержит ряд реальных квазибинаров и промежуточных фаз (рис. 36): CA_6 , CA_2 , CA , C_3A , $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$ и $\text{C}_3\text{A}_3\text{F}$ (C – CaO , A – Al_2O_3 , F – CaF_2). Соединения CA_2 , CA , $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$ и $\text{C}_3\text{A}_3\text{F}$ плавятся конгруэнтно, а CA_6 и C_3A – инконгруэнтно. Диаграммы состояния

$\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{CA}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{C}_3\text{A}_3\text{F}$, $\text{CA} - \text{C}_3\text{A}_3\text{F}$, $\text{CaO} - \text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$, $\text{C}_3\text{A}_3\text{F} - \text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$ – это квазибинары с простой эвтектикой. Разрезы $\text{CaF}_2 - \text{CA}_6$ и $\text{C}_3\text{A} - \text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$ не являются квазибинарами. В области, примыкающей к CaF_2 , в тройной системе имеется купол расслаивания в жидкой фазе. На диаграмме имеются поля CaO , Al_2O_3 , CaF_2 , а также всех двойных алюминатов кальция. В системе имеются два тройных соединения $\text{C}_3\text{A}_3\text{F}$ и $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{F}$, причем второе является фторидным производным C_{12}A_7 . Поля кристаллизации всех фаз имеют продольную направленность к CaF_2 , причем поле CaO является наибольшим, а C_3A – наименьшим. Поле кристаллизации CA тоже мало.

Квазибинар $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ представляют значительный интерес для металлургии, технологий керамических материалов и цемента. Для их определения проведено значительное количество экспериментальных исследований [39, 114–125]. Однако достоверные термодинамические данные в области высоких температур (выше 1800 К) практически отсутствуют.

У диаграммы состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ до сих пор не существует общепринятой версии; разные её варианты отличаются составом и количеством алюминатов кальция и их устойчивостью. В бескислородной атмосфере система характеризуется образованием четырёх промежуточных фаз (рис. 37): CA_6 , CA_2 , CA и C_3A ($\text{C} - \text{CaO}$, $\text{A} - \text{Al}_2\text{O}_3$).

Энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция из простых оксидов по данным разных авторов сильно отличаются друг от друга, особенно их зависимости от температуры. Наиболее достоверные значения были получены в работе [115] масс – спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (табл. 7).

Стандартные энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция из оксидов при 1833 – 2033 К [115]

№ п/п	Реакция*	$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0$, Дж
1	$3\text{CaO(т)} + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$14720 - 18,14 \cdot T$
2	$\text{CaO(т)} + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$22900 - 28,10 \cdot T$
3	$\text{CaO(т)} + 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$-6300 - 9,94 \cdot T$
4	$\text{CaO(т)} + 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$-2880 - 5,00 \cdot T$

* – стандартное состояние оксидов – чистый твёрдый компонент.

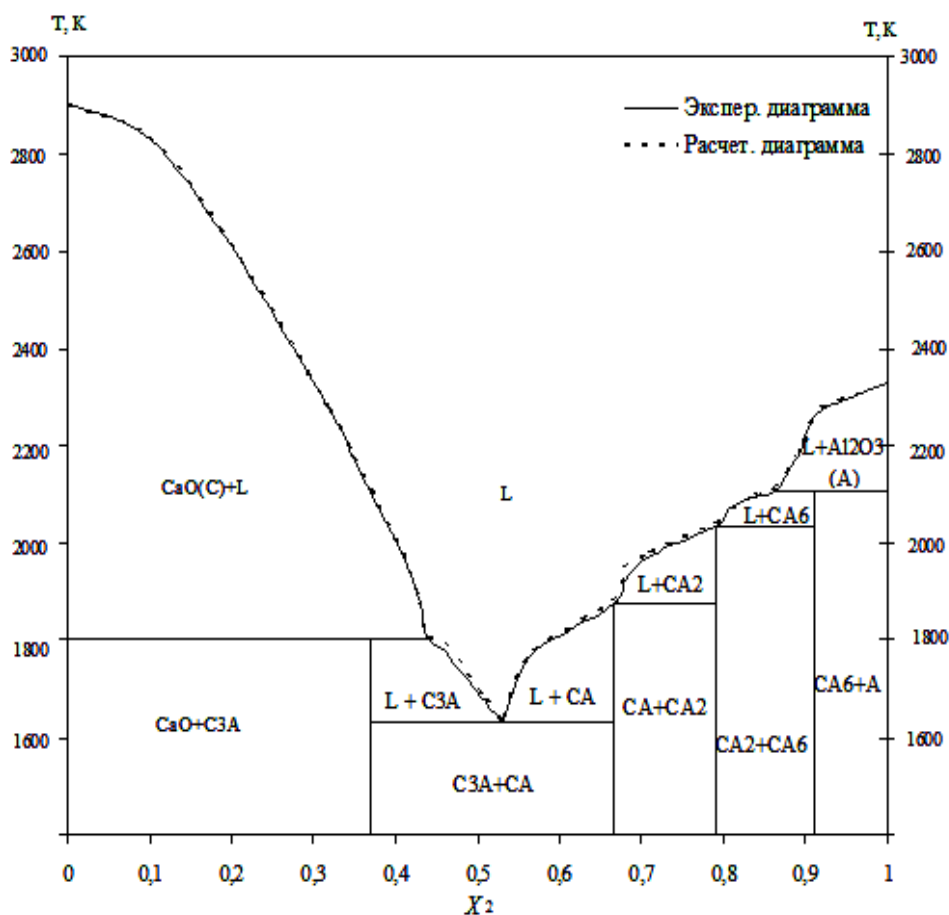


Рис. 37. Экспериментальная [126] и расчётная фазовые диаграммы состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Разными авторами при моделировании термодинамических свойств известково-глиноземистых расплавов использовались модели молекулярных ассоциированных растворов [39], регулярных [126] и субрегулярных [23, 127] ионных растворов. При этом возникали принципиальные проблемы в согласовании фазовых диаграмм состояния с термодинамическими свойствами фаз, установленными другими авторами. Так Д.М. Лаптев, рассчитывая диаграмму плавкости CaO – SiO₂ [128], ввёл понятие о «термохимической» теплоте плавления CaO, которая отличается от термодинамической и особым «расчётным» способом меняется с температурой. За счёт концентрационной и температурной зависимостей энергии смешения компонентов в рамках обобщённой теории «регулярных» ионных растворов эти проблемы согласования снимаются.

Активности компонентов расплавов CaO – Al₂O₃ описывали формулами:

$$RT \ln a_{CaO(ж)} = RT \ln a_{21} = RT \ln x_2 + x_3^2 \cdot [2x_2 \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)], \quad (5.1)$$

$$RT \ln a_{Al_2O_3(ж)} = RT \ln a_{31} = RT \ln x_3^2 + 2x_2^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)], \quad (5.2)$$

Здесь $x_2 = \frac{N_2}{1 + N_3}$, $x_3 = \frac{2N_3}{1 + N_3}$ - ионные доли катионов кальция (Ca²⁺) и алюминия

(Al³⁺); N_2 и N_3 - мольные доли CaO и Al₂O₃ в расплаве, $Q_{23}^{(1,1)}(T)$, $Q_{23}^{(1,2)}(T)$,

$Q_{23}^{(1,3)}(T)$ - энергетические параметры модели.

Значения параметров описываются полиномами четвёртого порядка относительно температуры и охватывают область температур 1600 – 3000 К [129]:

$$Q_{23}^{(1,1)}(T) = -5,3 \cdot 10^7 + 136800 \cdot T - 130,18 \cdot T^2 + 0,055 \cdot T^3 - 8,8 \cdot 10^{-6} \cdot T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{23}^{(1,2)}(T) = 2,27 \cdot 10^7 - 33800 \cdot T + 20,37 \cdot T^2 - 0,006 \cdot T^3 + 7,85 \cdot 10^{-7} \cdot T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{23}^{(1,3)}(T) = -7,2 \cdot 10^7 + 97000 \cdot T - 42,20 \cdot T^2 + 0,004 \cdot T^3 + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^4, \text{ Дж/моль}.$$

Результаты расчётов фазовых равновесий в системе CaO – Al₂O₃ представлены на рис. 37. Линия ликвидус расчётной диаграммы состояния практически совпадают с экспериментальной, что свидетельствует об применимости используемой модели раствора для описания термодинамических свойств расплавов.

В работе также изучалось влияние изменения теплоемкости системы в процессах плавления оксидов и фторидов кальция и алюминия на величину энергетических параметров системы CaO – Al₂O₃. Однако расчеты показали, что учет температурных зависимостей теплоемкостей жидкой и твердой фаз не вносит существенного вклада в величины термодинамических свойств данной системы.

Также диаграмма состояния системы CaO – Al₂O₃ была рассчитана в программном пакете «FactSage» (рис. 38). Диаграммы системы CaO – Al₂O₃, рассчитанные в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов и в программном пакете «FactSage», идентичны по составу фаз и имеют одинаковые координаты точек эвтектики и перитектик.

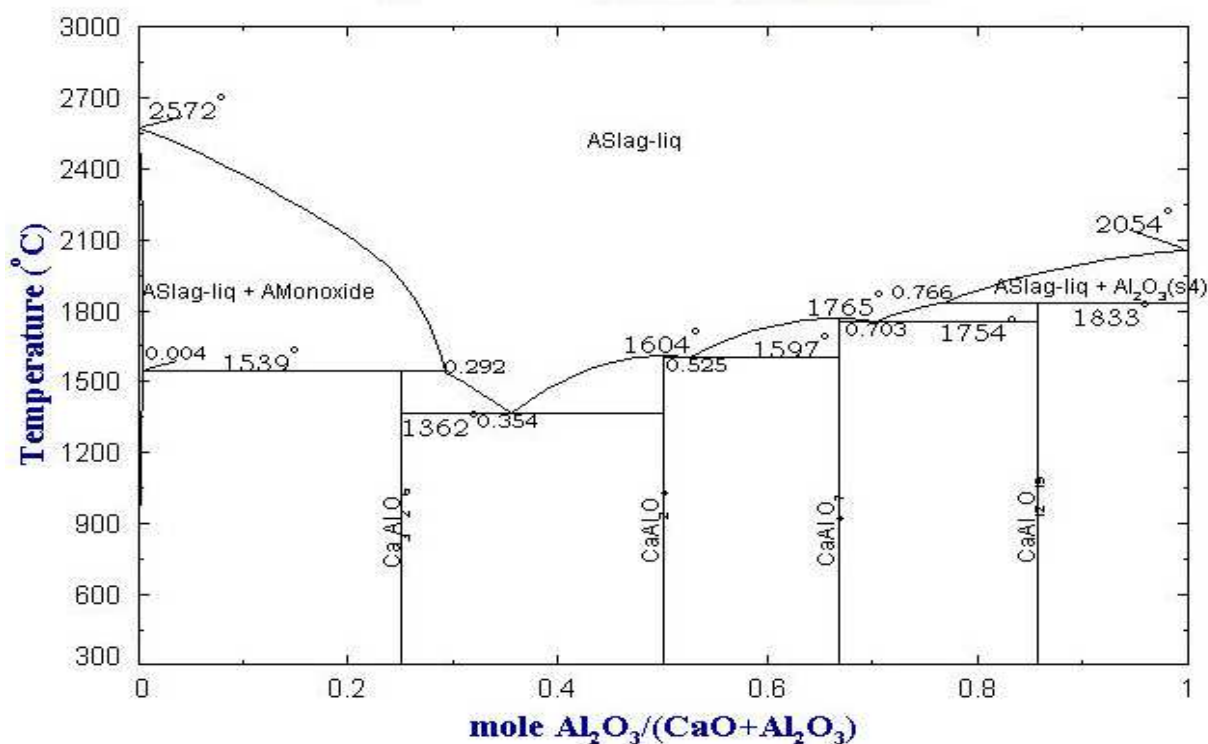


Рис. 38. Результаты термодинамического моделирования диаграммы состояния системы CaO – Al₂O₃ в программном пакете «FactSage»

Квазибинар CaO – CaF₂

Данная система имеет значение для анализа процессов, протекающих в основных шлаках и цементных клинкерах, при условиях добавок плавикового шпата. Диаграмма состояния системы CaO – CaF₂ – это простая система с эвтектикой при 1362 °С и 82,7 мас. % CaF₂. 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 [2].

При моделировании термодинамических свойств данной системы использовались модели молекулярных, субрегулярных и совершенных ионных растворов [90]. При этом значения энтропии оказывались всегда завышенными. Моделируем термодинамические свойства системы в рамках обобщённая теория «регулярных» ионных растворов.

Активности компонентов расплавов CaO – CaF₂ описывали формулами:

$$RT \ln a_{CaO(ж)} = RT \ln a_{21} = RT \ln y_1 + y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)], \quad (5.3)$$

$$RT \ln a_{CaF_2(ж)} = RT \ln a_{22} = RT \ln y_2^2 + 2y_1^2 \cdot [(1 - 2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)], \quad (5.4)$$

Здесь y_1 , y_2 - ионные доли анионов кислорода (O²⁻) и фтора (F⁻).

Значения энергетических параметров [86]:

$$Q_{(2,1)}^{12}(T) = -5361700 + 3998 \cdot T - 0,598 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(2,2)}^{12}(T) = 10489900 - 13971 \cdot T - 4,612 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(2,3)}^{12}(T) = 7769300 - 3977 \cdot T - 0,226 \cdot T^2, \text{ Дж/моль}.$$

На рис. 39 представлены экспериментальная и расчетная диаграммы состояния системы CaO – CaF₂.

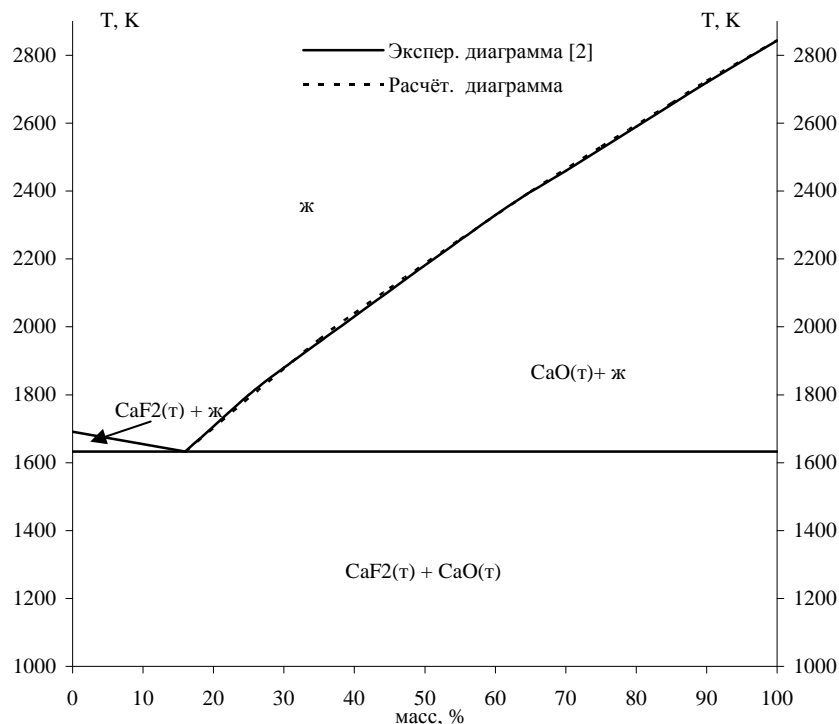


Рис. 39. Экспериментальная и расчётная фазовые диаграммы состояния системы CaO – CaF₂

Квазибинар CaF₂ – AlF₃

Система исследовалась визуально-политермическим и частично дифференциально-термическим методом. Диаграмма состояния системы CaF₂ – AlF₃ является системой с простой эвтектикой при 820 °С и 64% (мол.) CaF₂ [114, 130].

В рамках используемой рабочей модели активности компонентов расплавов CaF₂ – AlF₃ описывали формулами:

$$RT \ln a_{CaF_2(ж)} = RT \ln a_{22} RT \ln x_2 + x_3^2 \cdot [2x_2 \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)], \quad (5.5)$$

$$RT \ln a_{AlF_3(ж)} = RT \ln a_{32} = RT \ln x_3 + x_2^2 \cdot [(1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + 2x_3 \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_3(2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)], \quad (5.6)$$

Здесь x_2 , x_3 - ионные доли катионов кальция (Ca²⁺) и алюминия (Al³⁺).

Энергетические параметры теории:

$$Q_{23}^{(2,1)}(T) = 157800 + 140,8 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{23}^{(2,2)}(T) = -18700 + 16,5 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{23}^{(2,3)}(T) = 15500 + 57,7 \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

На рис. 40 представлены экспериментальная и расчетная диаграммы состояния системы $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$.

Диаграмма состояния системы $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$, рассчитанная в рамках теории «регулярных» ионных растворов, хорошо согласуется с экспериментальной.

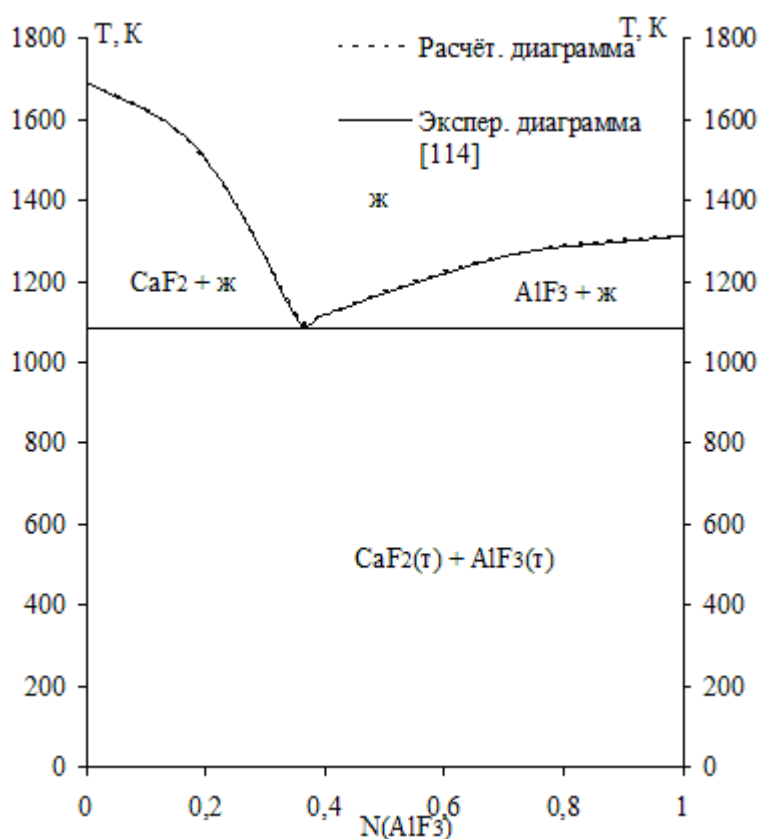


Рис. 40. Экспериментальная и расчётная фазовые диаграммы состояния $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$

5.3. Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

В работах [86, 129] авторами показана применимость обобщённой модели «регулярных» ионных растворов [69] для аналитического описания термодинамических свойств расплавов исследуемой системы.

Активности компонентов описывали формулами:

$$\begin{aligned}
RT \ln a_{CaO(\text{жс})} &= RT \ln x_2 y_1 + \xi \cdot x_3 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{32} + \\
&+ y_1 [2x_2 x_3^2 \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + x_3^2 (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + \\
&+ x_2 x_3^2 (2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)] + y_2 [2x_2 x_3^2 \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + \\
&+ x_3^2 (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2 x_3^2 (2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)] + \\
&+ x_2 [2y_1 y_2^2 \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + y_2^2 (1 - 2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + \\
&+ y_1 y_2^2 (2 - 3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] + x_3 [2y_1 y_2^2 \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + \\
&+ y_2^2 (1 - 2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_1 y_2^2 (2 - 3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)].
\end{aligned} \tag{5.7}$$

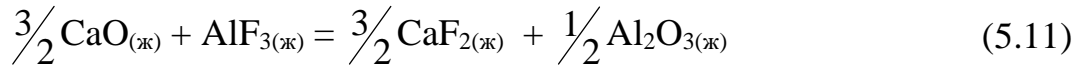
$$\begin{aligned}
RT \ln a_{CaF_2(\text{жс})} &= RT \ln x_2 y_2^2 + \xi \cdot x_3 y_1 \cdot \Delta G_{22}^{31} + \\
&+ y_1 [2x_2 x_3^2 \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + x_3^2 (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + \\
&+ x_2 x_3^2 (2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)] + y_2 [2x_2 x_3^2 \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + \\
&+ x_3^2 (1 - 2x_2) \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2 x_3^2 (2 - 3x_2) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)] + \\
&+ 2x_2 [y_1^2 (1 - 2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + 2y_1^2 y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + \\
&+ y_1^2 y_2 (2 - 3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] + 2x_3 [y_1^2 (1 - 2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + \\
&+ 2y_1^2 y_2 \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_1^2 y_2 (2 - 3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)].
\end{aligned} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned}
RT \ln a_{Al_2O_3(\text{жс})} &= RT \ln x_3^2 y_1^3 + 2 \cdot \xi \cdot x_2 y_2 \cdot \Delta G_{31}^{22} + \\
&+ 2y_1 [x_2^2 \cdot (1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + 2x_2^2 x_3 \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + \\
&+ x_2^2 x_3 (2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)] + 2y_2 [x_2^2 \cdot (1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + \\
&+ 2x_2^2 x_3 \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2^2 x_3 (2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)] + \\
&+ 3x_2 [2y_1 y_2^2 \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + y_2^2 (1 - 2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + \\
&+ y_1 y_2^2 (2 - 3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] + 3x_3 [2y_1 y_2^2 \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + \\
&+ y_2^2 (1 - 2y_1) \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_1 y_2^2 (2 - 3y_1) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)].
\end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\begin{aligned}
RT \ln a_{AlF_3(ж)} = & RT \ln x_3 y_2^3 + \xi \cdot x_2 y_1 \cdot \Delta G_{32}^{21} + \\
& + y_1 [x_2^2 (1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(1,1)}(T) + 2x_2^2 x_3 \cdot Q_{23}^{(1,2)}(T) + \\
& + x_2^2 x_3 (2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(1,3)}(T)] + y_2 [x_2^2 (1 - 2x_3) \cdot Q_{23}^{(2,1)}(T) + \\
& + 2x_2^2 x_3 \cdot Q_{23}^{(2,2)}(T) + x_2^2 x_3 (2 - 3x_3) \cdot Q_{23}^{(2,3)}(T)] + \\
& + 3x_2 [y_1^2 (1 - 2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12}(T) + 2y_1^2 y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12}(T) + \\
& + y_1^2 y_2 (2 - 3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12}(T)] + 3x_3 [y_1^2 (1 - 2y_2) \cdot Q_{(3,1)}^{12}(T) + \\
& + 2y_1^2 y_2 \cdot Q_{(3,2)}^{12}(T) + y_1^2 y_2 (2 - 3y_2) \cdot Q_{(3,3)}^{12}(T)].
\end{aligned} \tag{5.10}$$

где x_2 – катионная доля кальция (Ca^{2+}), x_3 – катионная доля алюминия (Al^{3+}), y_1 – анионная доля кислорода (O^{2-}), y_2 – анионная доля фтора (F^-); $\xi = \frac{(2y_1 + y_2)}{(2x_1 + 3x_2)}$.

$\Delta_r G_T^o = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12} = -(279 \pm 5) \cdot 10^3 + (23 \pm 3) \cdot T$, Дж–энергия Гиббса обменной реакции



Используя регрессионные уравнения температурных зависимостей энергетических параметров расплавов системы Ca^{2+} , $Al^{3+} // O^{2-}$, F^- , выражение для энергии Гиббса обменной реакции, $\Delta_f G_T^o (3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaF_2) = - (6356 \pm 190) - (10,45 \pm 0,11) \cdot T$, Дж/моль [39], по уравнениям (5.7) – (5.10) рассчитывались термодинамические активности компонентов. Были построены диаграммы состояния $CaF_2 - Al_2O_3$, $CaF_2 - Ca_6$, $CaF_2 - Ca_2$, $CaF_2 - Ca$ (рис. 41 – 44). Они лишь качественно согласуются с данными простого термического анализа [2].

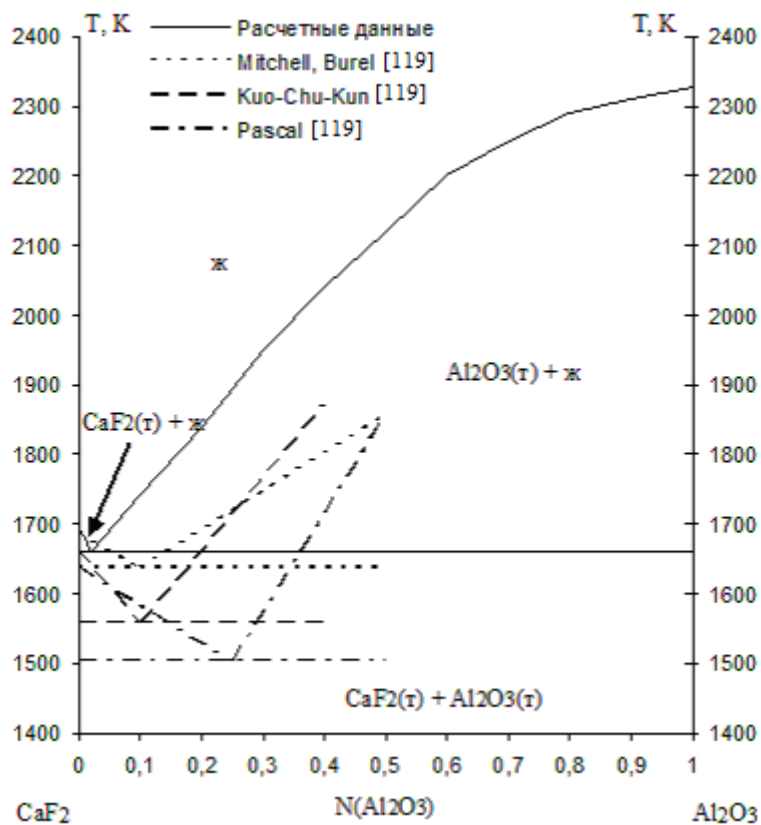


Рис. 41. Экспериментальные и расчётная фазовые диаграммы состояния CaF₂ – Al₂O₃

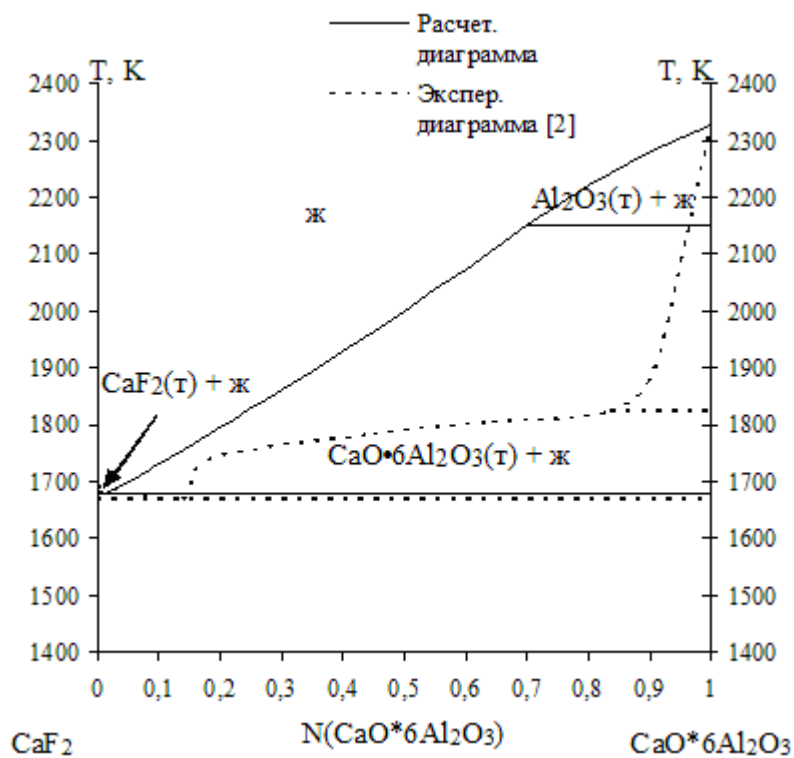


Рис. 42. Расчётная фазовые диаграммы состояния CaF₂ – CaO·6Al₂O₃

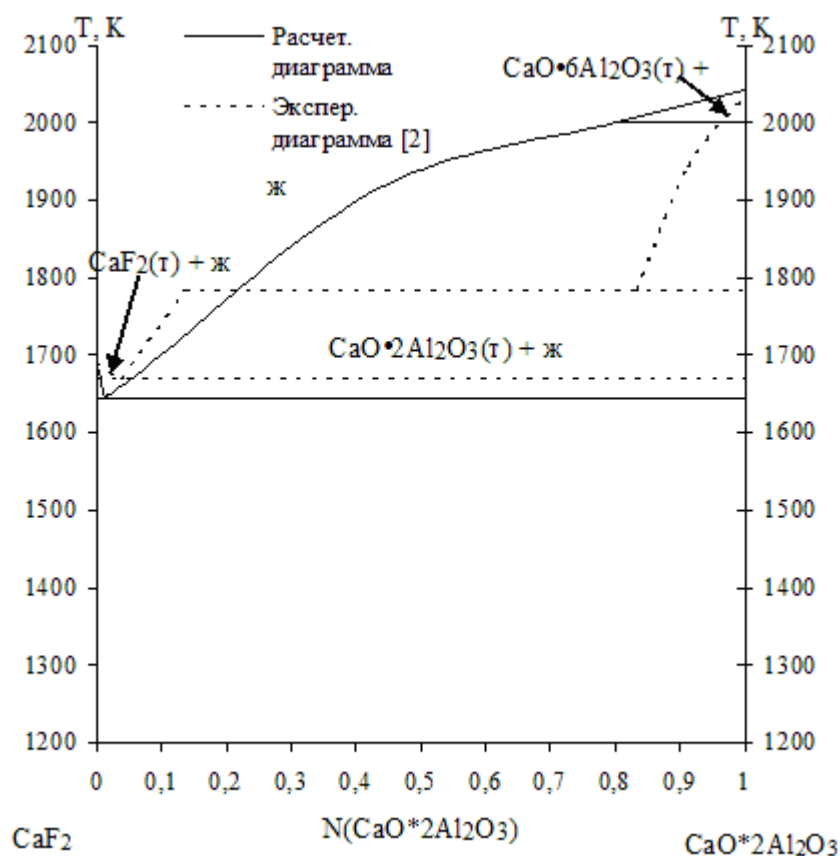


Рис. 43. Расчётная фазовые диаграммы состояния $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

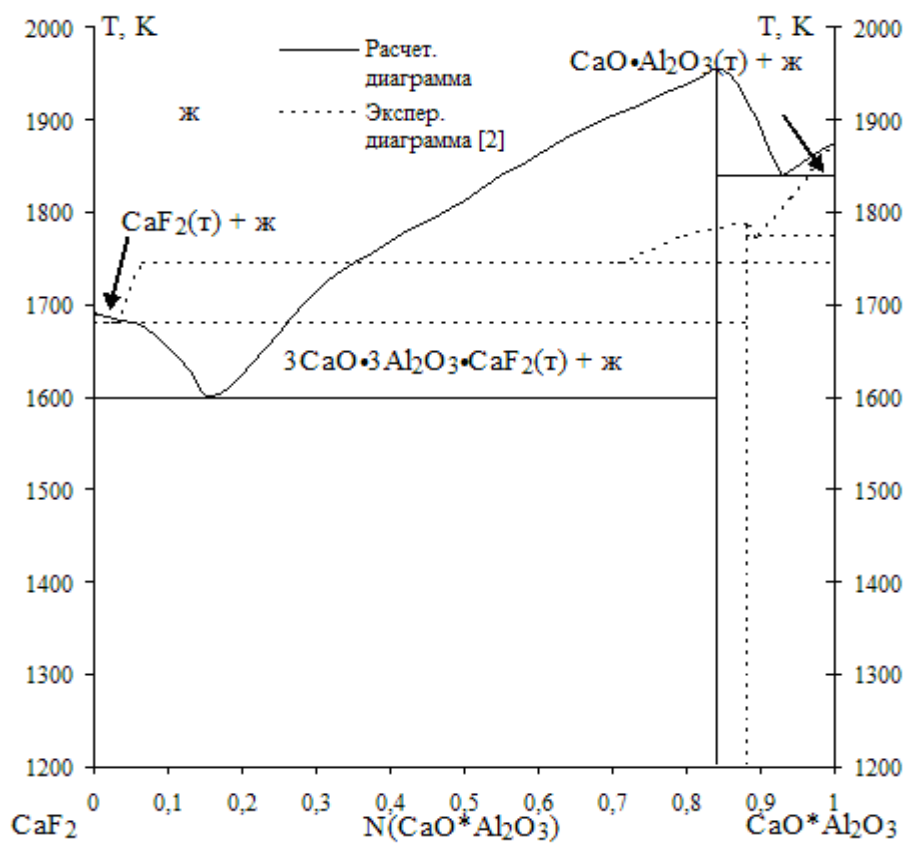


Рис. 44. Расчётная фазовые диаграммы состояния $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

5.4. Моделирование функций смешения и избыточных функций смешения

Результаты расчётов функций смешения и избыточных функций системы CaO – Al₂O₃ в интервале температур 1500 – 1800 °С представлены в табл. 8 и на рис. 45 – 49.

Таблица 8

Результаты расчётов молярных функций смешения и избыточных функций на квазибинаре CaO – Al₂O₃

Составы расплавов, мол.%			$H_m^M = H^E$, кДж/моль	S_m^M , Дж/моль·К	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	G^E , кДж/моль
CaO,%	Al ₂ O ₃ ,%	CaF ₂ ,%					
1500 °С							
70,13	29,87		-81,23	-29,51	-28,91	-36,96	-15,70
68,42	31,58		-65,97	-19,93	-30,64	-27,50	-17,21
66,67	33,33		-53,27	-11,93	-32,12	-19,61	-18,49
64,86	35,14		-43,33	-5,64	-33,33	-13,42	-19,54
63,01	36,99		-36,43	-1,22	-34,26	-9,08	-20,33
61,11	38,89		-32,68	1,25	-34,90	-6,67	-20,86
59,65	40,35		-31,99	1,80	-35,17	-6,16	-21,07
1600 °С							
75,00	25,00		-338,79	-162,24	-34,91	-169,24	-21,81
71,79	28,21		-264,74	-122,02	-36,19	-129,33	-22,50
68,42	31,58		-194,51	-84,07	-37,04	-91,64	-22,86
64,86	35,14		-132,11	-50,55	-37,43	-58,32	-22,86
61,11	38,89		-80,97	-23,27	-37,38	-31,19	-22,54
57,14	42,86		-43,49	-3,55	-36,84	-11,54	-21,87
52,94	47,06		-21,16	7,83	-35,82	-0,16	-20,85
49,96	50,04		-14,86	10,67	-34,84	2,73	-19,97
1700 °С							
74,21	25,79		-668,65	-308,96	-59,07	-316,04	-45,11
70,97	29,03		-542,74	-247,07	-55,27	-254,45	-40,71
67,55	32,45		-416,35	-185,08	-51,17	-192,72	-36,12
63,95	36,05		-295,76	-126,07	-47,02	-133,89	-31,59
60,14	39,86		-186,45	-72,71	-42,99	-80,66	-27,31
56,12	43,88		-92,96	-27,22	-39,25	-35,22	-23,47
51,85	48,15		-18,77	8,69	-35,91	0,71	-20,18
44,96	55,04		51,80	42,32	-31,70	34,56	-16,39

1800 °С							
74,21	25,79		-1270,47	-563,11	-103,14	-570,19	-88,47
69,28	30,72		-964,33	-423,75	-85,89	-431,27	-70,31
63,95	36,05		-648,56	-279,98	-68,17	-287,80	-51,96
58,16	41,84		-353,97	-145,75	-51,84	-153,73	-35,29
51,85	48,15		-106,34	-32,83	-38,29	-40,80	-21,76
41,27	58,73		136,69	77,91	-24,28	70,35	-9,14
37,40	62,60		178,28	96,69	-22,15	89,40	-7,04
31,93	68,07		202,54	107,23	-19,75	100,44	-5,66

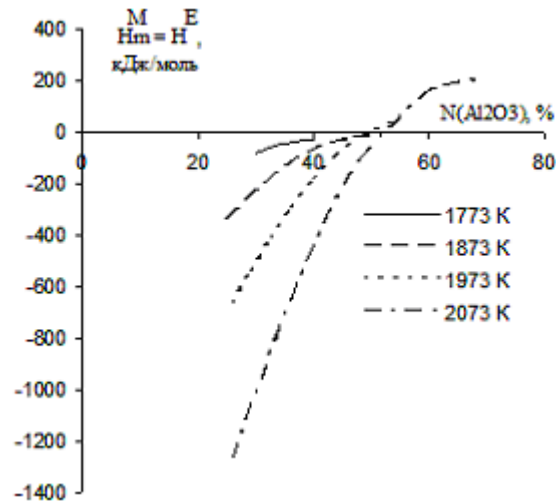


Рис. 45. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $CaO - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

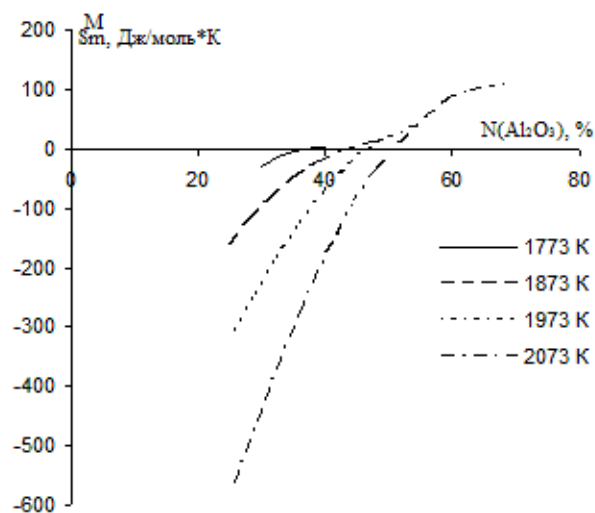


Рис. 46. Молярная энтропия смешения расплавов системы $CaO - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

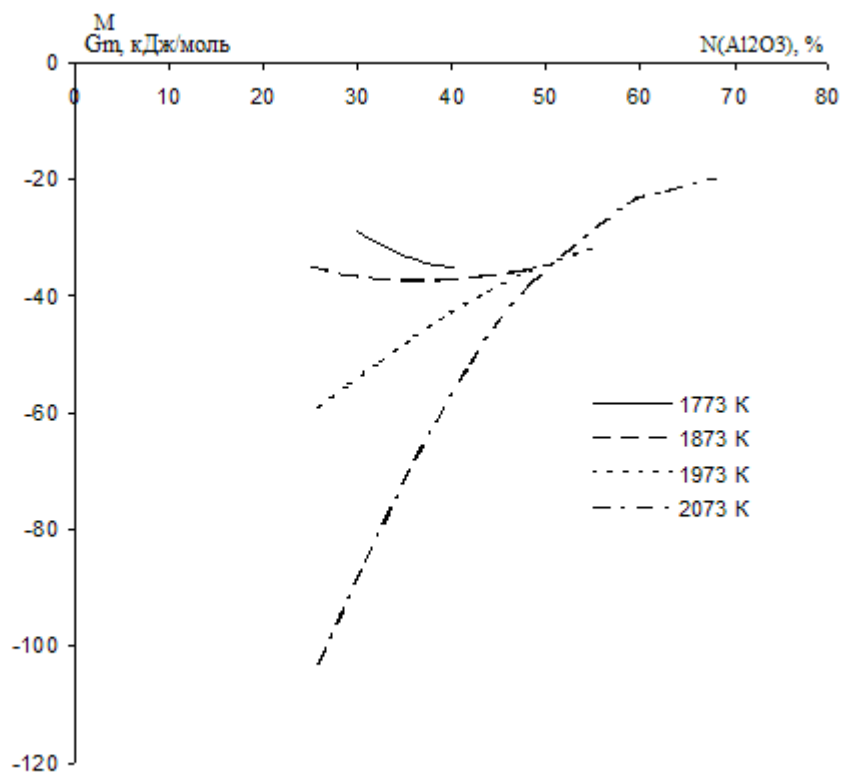


Рис. 47. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $CaO - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

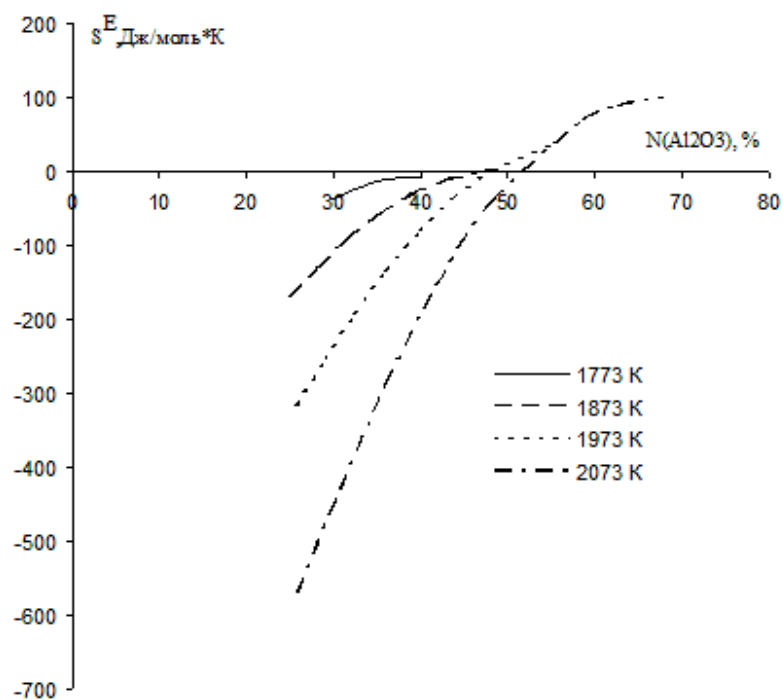


Рис. 48. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $CaO - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

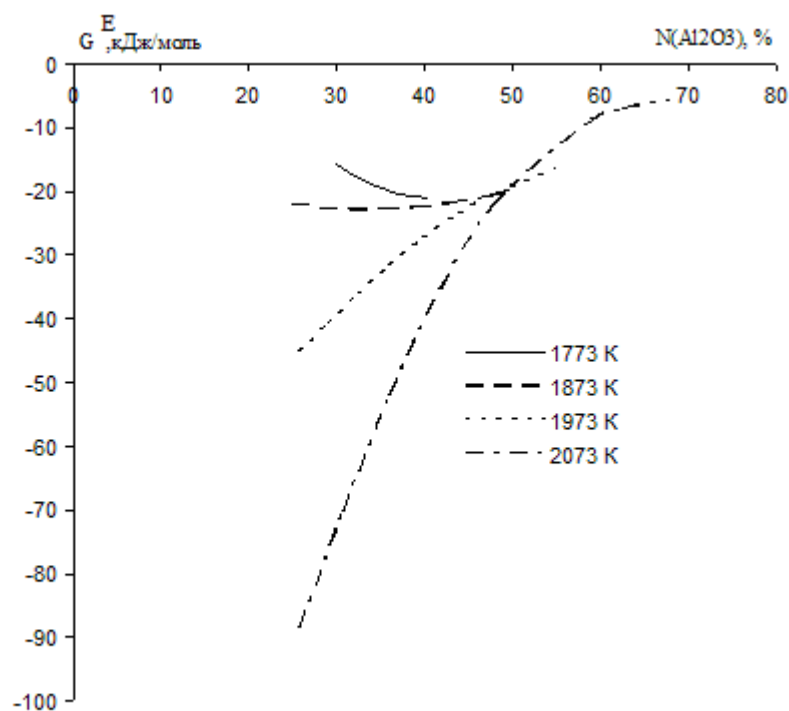


Рис. 49. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы CaO – Al₂O₃ в интервале температур 1773 – 2073 К

Известково-глинозёмистые расплавы устойчивы при всех температурах ($G_m^M < 0$), испытывают отрицательные отклонения от идеальности ($G^E < 0$). При концентрациях CaO в растворах порядка 50 мол. % и выше расплавы образуются с выделением тепла ($H_m^M < 0$) и с упорядочением ($S_m^M < 0$). Избыточная энергия Гиббса G^E отрицательна и по абсолютной величине изменяется в пределах 5 – 90 кДж/моль. С ростом концентрации Al₂O₃ в расплаве и температуры наглядно проявляется тенденция к разупорядочению: энтропия смешения расплава меняет знак с «минуса» на «плюс». В целом модельные значения термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов не противоречат имеющимся экспериментальным данным [115, 129].

Результаты расчётов функций смешения и избыточных функций системы CaF₂ – CaO в интервале температур 1500 – 1800 °С представлены в табл. 9 и на рис. 50 – 54.

Результаты расчётов молярных функций смешения и избыточных функций
расплавов на квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ [131]

Составы расплавов, мол. %			$H_m^M = H^E$, кДж/моль	S_m^M , Дж/моль·К	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	G^E , кДж/моль
CaO, %	Al ₂ O ₃ , %	CaF ₂ , %					
1500 °С							
0		100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10		90	172,18	110,79	-24,25	107,53	-18,47
20		80	249,26	169,07	-50,50	163,85	-41,25
30		70	244,58	179,94	-74,44	173,35	-62,77
40		60	177,65	150,72	-89,59	143,24	-76,32
47		53	107,75	112,11	-91,02	104,26	-77,11
1600 °С							
0		100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10		90	249,19	153,54	-38,39	150,28	-32,29
20		80	388,82	247,37	-74,51	242,15	-64,73
30		70	430,98	285,39	-103,56	278,80	-91,22
40		60	393,85	273,59	-118,57	266,11	-104,56
50		50	302,92	221,50	-111,96	213,57	-97,09
56		44	235,99	176,59	-94,76	168,59	-79,78
1700 °С							
0		100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10		90	330,41	196,28	-56,85	193,03	-50,43
20		80	536,03	325,67	-106,52	320,45	-96,22
30		70	627,59	390,84	-143,53	384,25	-130,54
40		60	621,92	396,45	-160,27	388,97	-145,51
50		50	543,16	350,64	-148,66	342,71	-133,00
60		40	423,18	266,33	-102,29	258,38	-86,61
1800 °С							
0		100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10		90	415,87	239,03	-79,65	235,77	-72,89
20		80	690,90	403,97	-146,53	398,75	-135,71
30		70	834,44	496,29	-194,38	489,71	-180,72
40		60	861,85	519,31	-214,68	511,83	-199,17
50		50	795,90	479,78	-198,70	471,85	-182,24
60		40	667,25	389,36	-139,90	381,41	-123,42
66		34	575,13	317,95	-83,97	310,22	-67,97

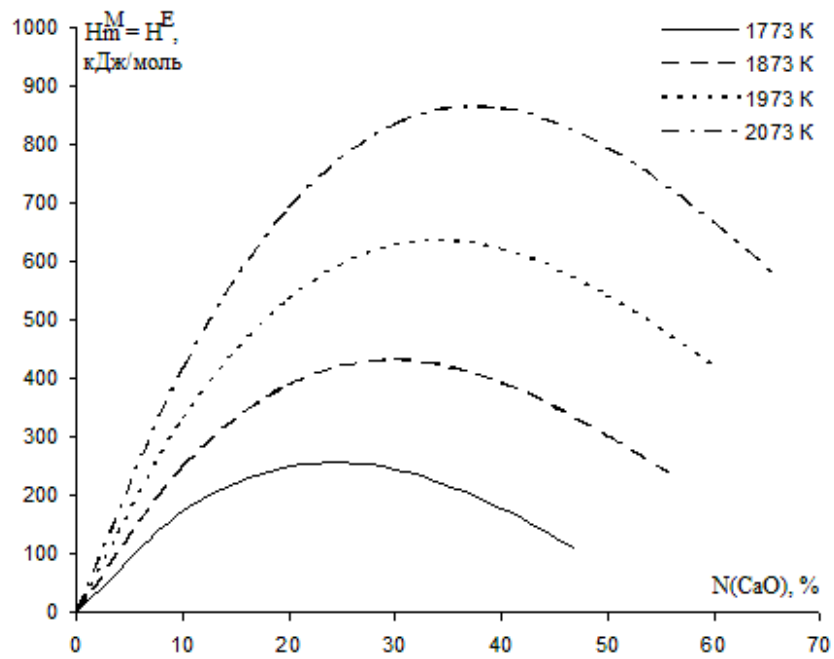


Рис. 50. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $CaF_2 - CaO$ в интервале температур 1773 – 2073 К

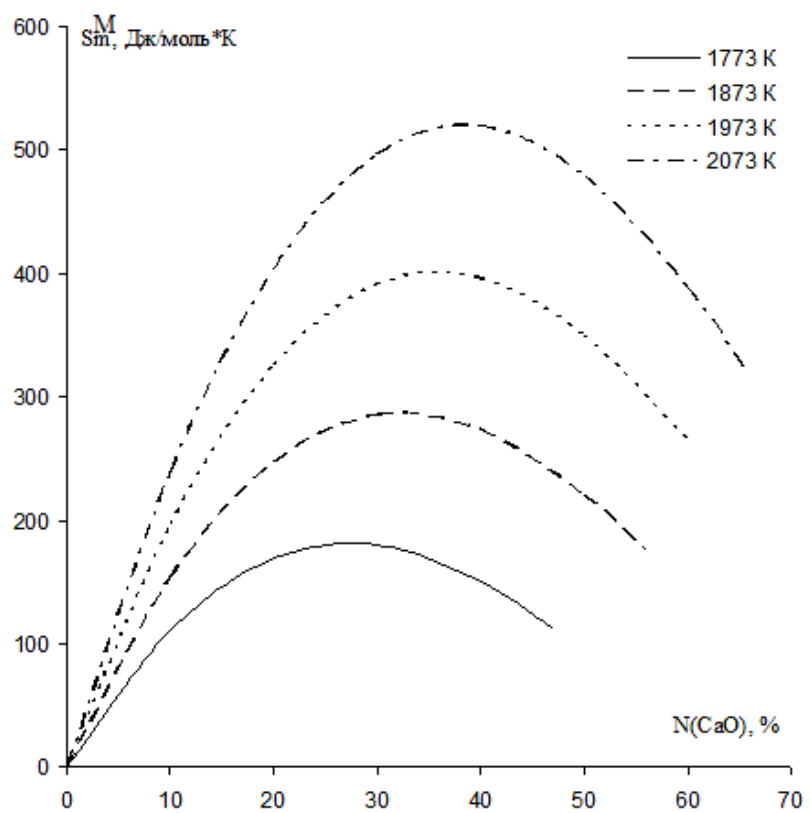


Рис. 51. Молярная энтропия смешения расплавов системы $CaF_2 - CaO$ в интервале температур 1773 – 2073 К

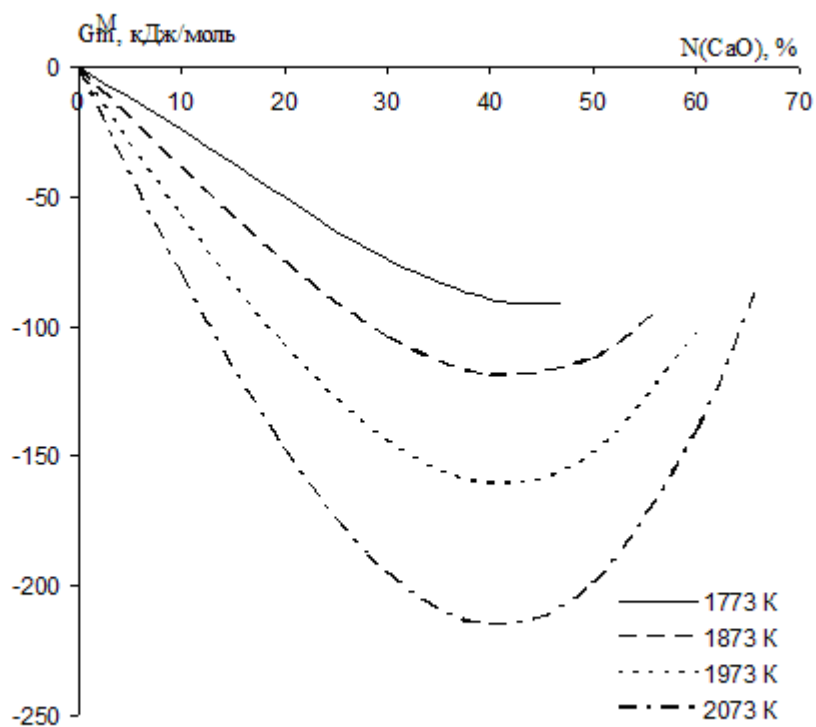


Рис. 52. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ в интервале температур 1773 – 2073 К

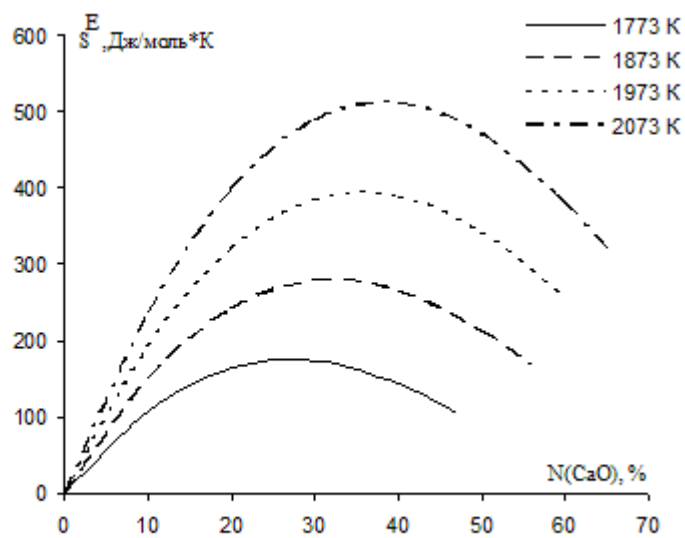


Рис. 53. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ в интервале температур 1773 – 2073 К

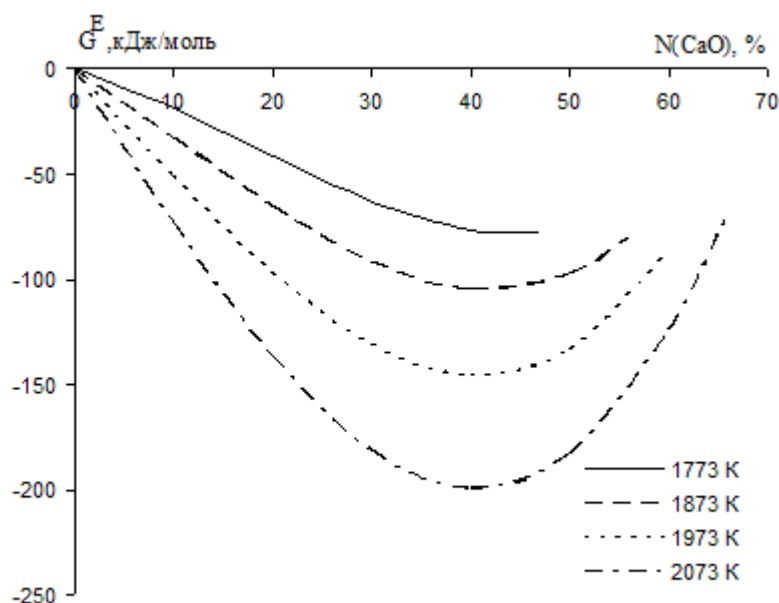


Рис. 54. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ в интервале температур 1773 – 2073 К

С точки зрения термодинамики G_m^M расплавы системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ (табл. 9) являются более устойчивой фазой, чем известково-глинозёмистые расплавы. Они испытывают также более сильные отрицательные отклонения (по G^E) от идеальности. Однако, в отличие от расплавов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, в окси-фторидах кальция единственным стабилизирующим фактором системы выступает энтропийный ($S_m^M > 0$, $S^E > 0$, $H_m^M = H^E > 0$). Расплавы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ образуются с большим эндотермическим эффектом ($H_m^M \gg 0$) и разупорядочением ($S_m^M \gg 0$).

Значения молярных функций смешения G_m^M , H_m^M , S_m^M и избыточных термодинамических функций G^E , H^E , S^E для разрезов $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{Ca}_6$, $\text{CaF}_2 - \text{Ca}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{Ca}$ представлены в табл. 10 – 13 и на рис. 55 – 74.

Результаты расчётов молярных функций смешения и избыточных функций
расплавов на квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [131]

Составы расплавов, мол.%			$H_m^M = H_m^E$, кДж/моль	S_m^M , Дж/моль·К	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	G^E , кДж/моль
CaO,%	Al ₂ O ₃ ,%	CaF ₂ ,%					
1500 °С							
	0	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	99	67,71	37,54	1,16	35,42	4,90
	5	95	265,56	144,19	9,91	136,98	22,69
	10	90	376,92	203,12	16,80	191,63	37,17
	12	88	389,39	209,90	17,23	197,04	40,04
1600 °С							
	0	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	99	92,37	51,06	-3,28	48,95	0,68
	5	95	377,79	205,89	-7,84	198,68	5,65
	10	90	571,12	310,08	-9,67	298,59	11,85
	12	88	607,63	330,18	-10,80	317,32	13,29
	20	80	597,70	330,59	-21,50	313,53	10,45
1700 °С							
	0	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	99	118,73	64,78	-9,07	62,66	-4,90
	5	95	502,94	271,10	-31,93	263,89	-17,72
	10	90	795,23	427,03	-47,30	415,54	-24,63
	12	88	862,02	462,99	-51,45	450,13	-26,08
	20	80	919,18	498,59	-64,53	481,53	-30,87
	26	74	821,70	454,13	-74,30	434,93	-36,42
1800 °С							
	0	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	99	146,97	78,73	-16,25	76,62	-11,87
	5	95	644,22	341,05	-62,77	333,84	-47,83
	10	90	1059,07	557,82	-97,28	546,32	-73,46
	12	88	1165,26	613,35	-106,22	600,49	-79,56
	20	80	1316,72	695,83	-125,74	678,77	-90,37
	26	74	1228,03	655,69	-131,21	636,49	-91,41
	34	66	977,74	536,26	-133,92	515,22	-90,31

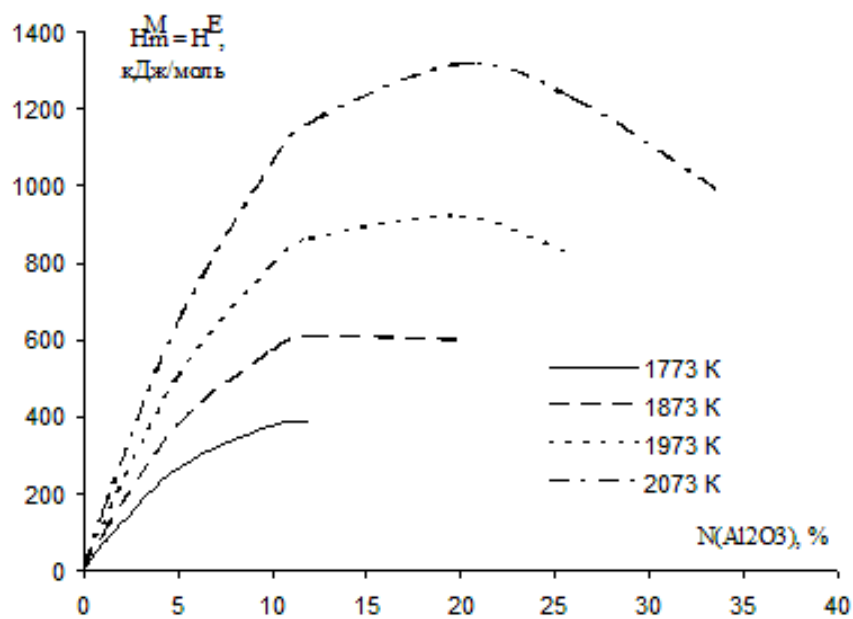


Рис. 55. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $CaF_2 - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

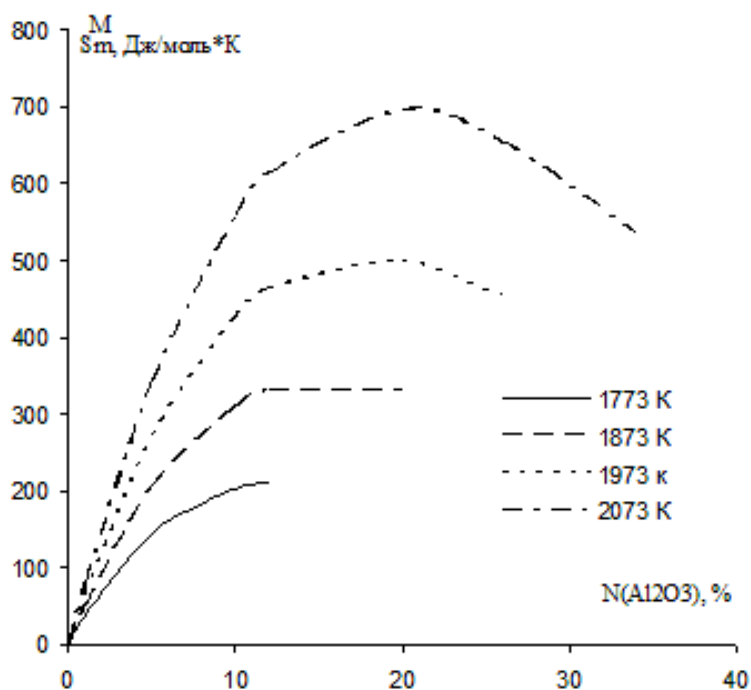


Рис. 56. Молярная энтропия смешения расплавов системы $CaF_2 - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

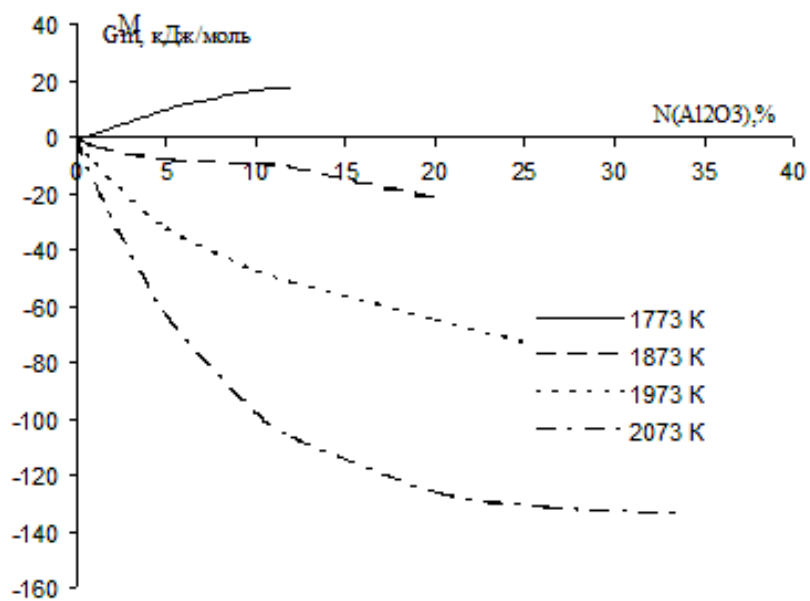


Рис. 57. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $CaF_2 - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

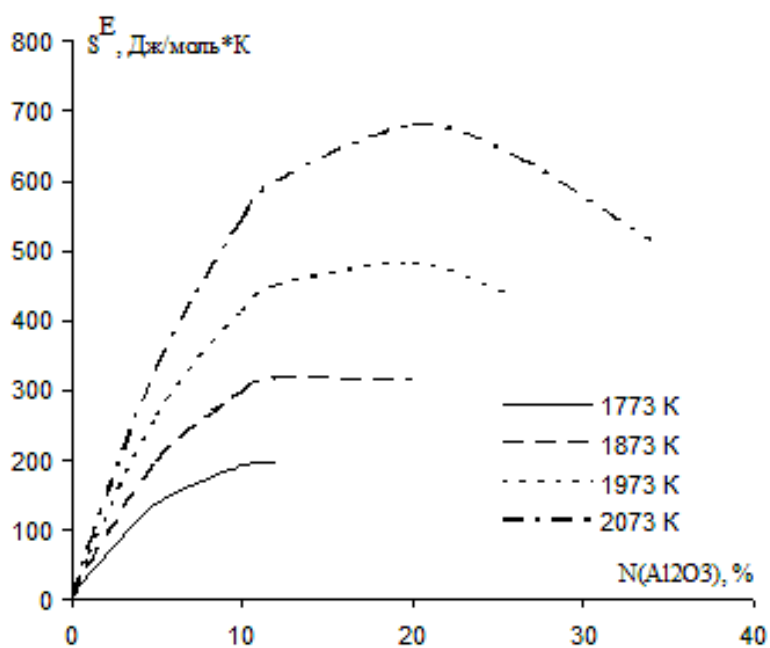


Рис. 58. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $CaF_2 - Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

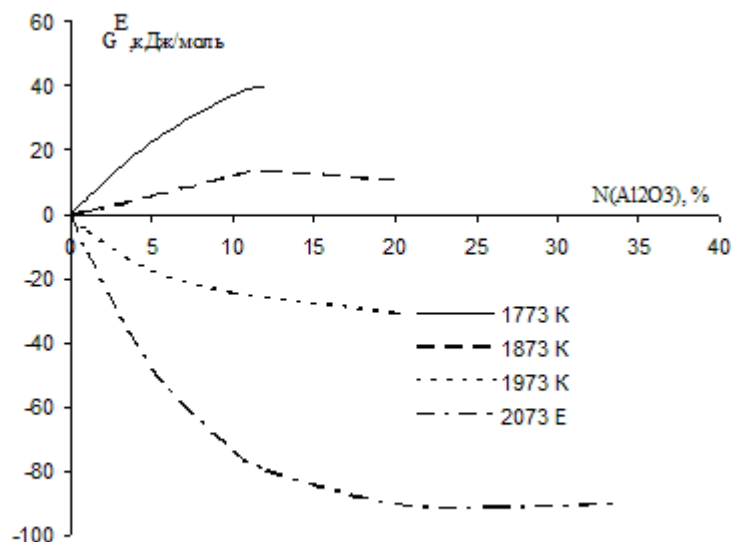


Рис. 59. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

Таблица 11

Результаты расчётов молярных функций смешения и избыточных функций расплавов на квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ [131]

Составы расплавов, мол. %			$H_m^M = H^E$, кДж/моль	S_m^M , Дж/моль·К	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	G^E , кДж/моль
CaO, %	Al ₂ O ₃ , %	CaF ₂ , %					
1500 °C							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,250	37,500	56,250	103,90	116,03	-101,83	82,06	-41,59
10,000	60,000	30,000	395,26	333,13	-195,37	285,42	-110,79
11,290	67,742	20,968	813,47	559,48	-178,48	508,11	-87,40
12,562	75,369	12,069	1397,70	860,34	-127,69	807,27	-33,60
1600 °C							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,250	37,500	56,250	375,94	265,16	-120,71	231,18	-57,07
10,000	60,000	30,000	238,16	246,92	-224,32	199,21	-134,96
11,290	67,742	20,968	447,38	358,64	-224,35	307,27	-128,14
12,562	75,369	12,069	794,60	529,49	-197,14	476,42	-97,74
13,043	78,261	8,696	959,50	607,91	-179,11	555,28	-80,54
1700 °C							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,250	37,500	56,250	725,98	447,00	-155,95	413,03	-88,92
10,000	60,000	30,000	102,35	176,19	-245,27	128,48	-151,14

Продолжение таблицы 11

11,290	67,742	20,968	79,52	167,28	-250,52	115,91	-149,17
12,562	75,369	12,069	170,35	204,83	-233,79	151,77	-129,09
13,043	78,261	8,696	228,26	227,63	-220,85	175,00	-117,01
13,347	80,080	6,574	268,50	242,91	-210,76	191,06	-108,46
1800 °C							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,250	37,500	56,250	1205,24	683,64	-211,93	649,66	-141,50
10,000	60,000	30,000	26,76	138,65	-260,66	90,94	-161,76
11,290	67,742	20,968	-265,18	-3,22	-258,50	-54,59	-152,01
12,562	75,369	12,069	-469,51	-111,50	-238,38	-164,56	-128,37
13,043	78,261	8,696	-533,54	-148,95	-224,76	-201,58	-115,66
13,347	80,080	6,574	-574,13	-173,61	-214,24	-225,46	-106,76
13,569	81,413	5,019	-605,86	-193,09	-205,59	-244,08	-99,88

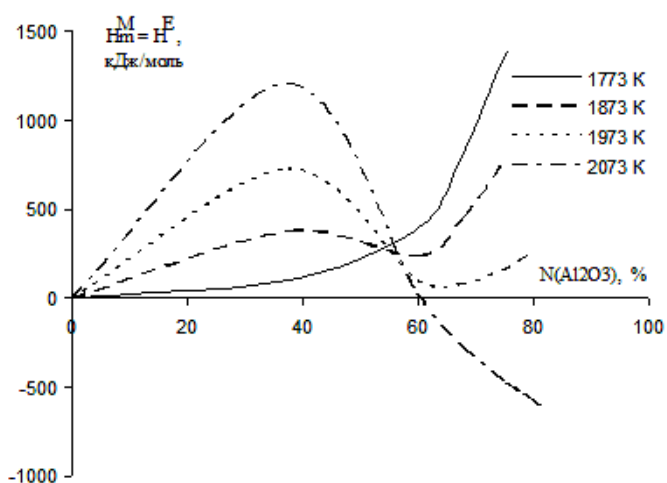


Рис. 60. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

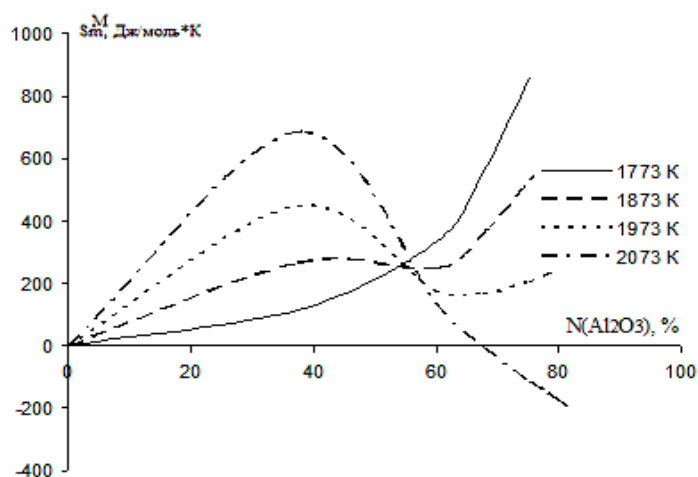


Рис. 61. Молярная энтропия смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

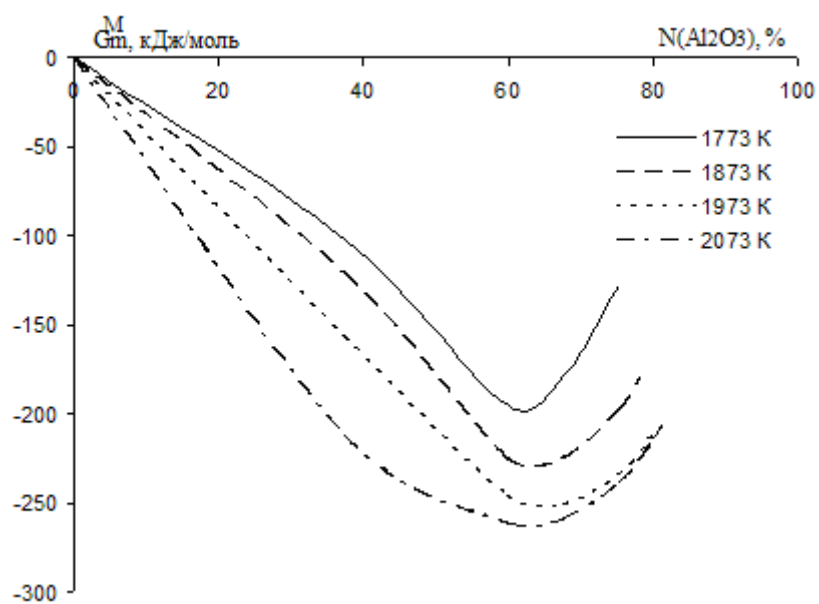


Рис. 62. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $CaF_2 - CaO \cdot 6Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

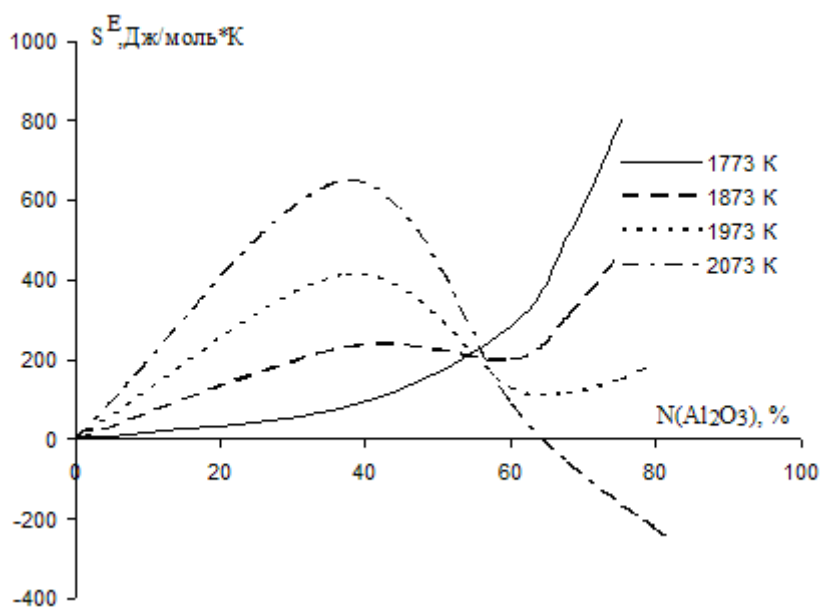


Рис. 63. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $CaF_2 - CaO \cdot 6Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

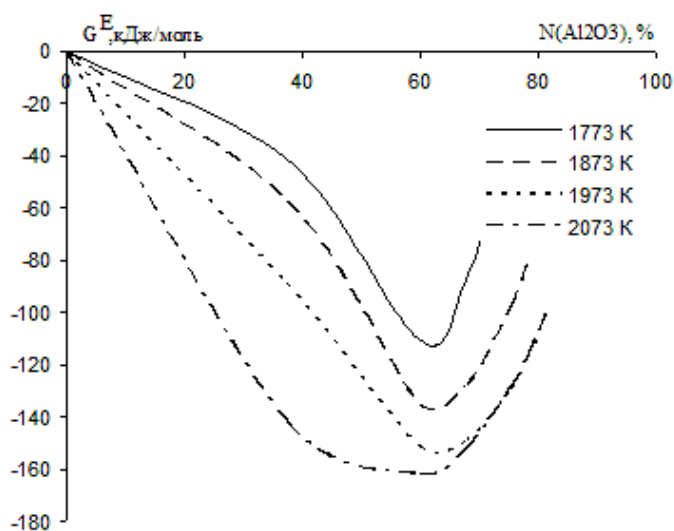


Рис. 64. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

Таблица 12

Результаты расчётов молярных функций смешения и избыточных функций расплавов на квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ [131]

Составы расплавов, мол.%			$H_m^M = H^E$, кДж/моль	S_m^M , Дж/моль·К	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	G^E , кДж/моль
CaO,%	Al ₂ O ₃ ,%	CaF ₂ ,%					
1500 °C							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8,333	16,667	75,000	420,16	235,99	1,76	216,57	36,17
16,667	33,333	50,000	37,90	76,46	-97,68	45,77	-43,25
20,588	41,176	38,235	-14,56	71,39	-141,14	36,75	-79,72
25,490	50,980	23,529	293,56	248,44	-146,91	210,48	-79,62
1600 °C							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8,333	16,667	75,000	733,64	407,85	-30,26	388,44	6,10
16,667	33,333	50,000	284,91	211,85	-111,89	181,15	-54,39
20,588	41,176	38,235	81,67	124,10	-150,77	89,46	-85,89
25,490	50,980	23,529	95,45	139,74	-166,28	101,78	-95,19
26,190	52,381	21,429	135,10	159,87	-164,33	121,63	-92,72
1700 °C							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,250	37,500	56,250	1114,95	606,00	-80,69	586,59	-42,39
10,000	60,000	30,000	615,75	383,69	-141,26	352,99	-80,70
11,290	67,742	20,968	239,48	205,98	-166,93	171,34	-98,58
12,621	75,728	11,650	-84,89	45,85	-175,35	7,89	-100,47

Продолжение таблицы 12

12,791	76,744	10,465	-104,82	35,01	-173,90	-3,22	-98,46
13,306	79,839	6,855	-103,65	31,43	-165,66	-7,30	-89,25
1800 °C							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8,333	16,667	75,000	1592,75	842,01	-152,73	822,59	-112,48
16,667	33,333	50,000	1087,06	616,36	-190,65	585,66	-127,02
20,588	41,176	38,235	516,16	342,48	-193,79	307,83	-121,98
25,490	50,980	23,529	-205,33	-13,87	-176,59	-51,82	-97,91
26,190	52,381	21,429	-295,46	-59,38	-172,35	-97,62	-93,09
28,448	56,897	14,655	-544,36	-186,51	-157,72	-225,24	-77,44
30,159	60,317	9,524	-677,46	-255,03	-148,78	-293,80	-68,41

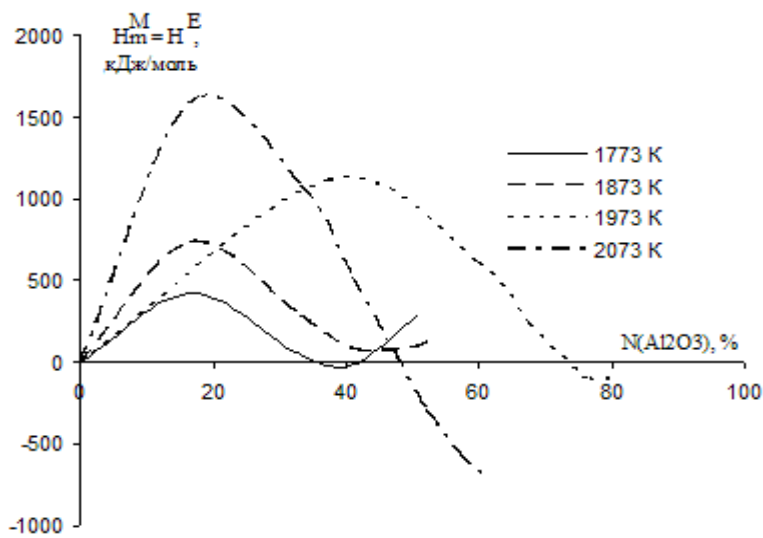


Рис. 65. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

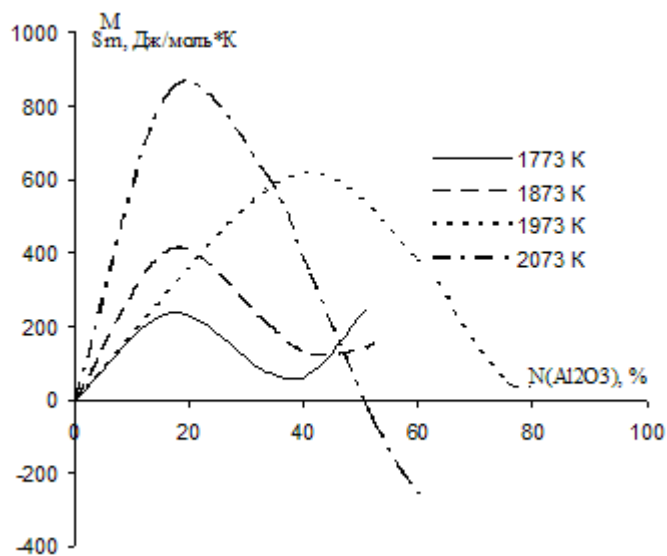


Рис. 66. Молярная энтропия смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

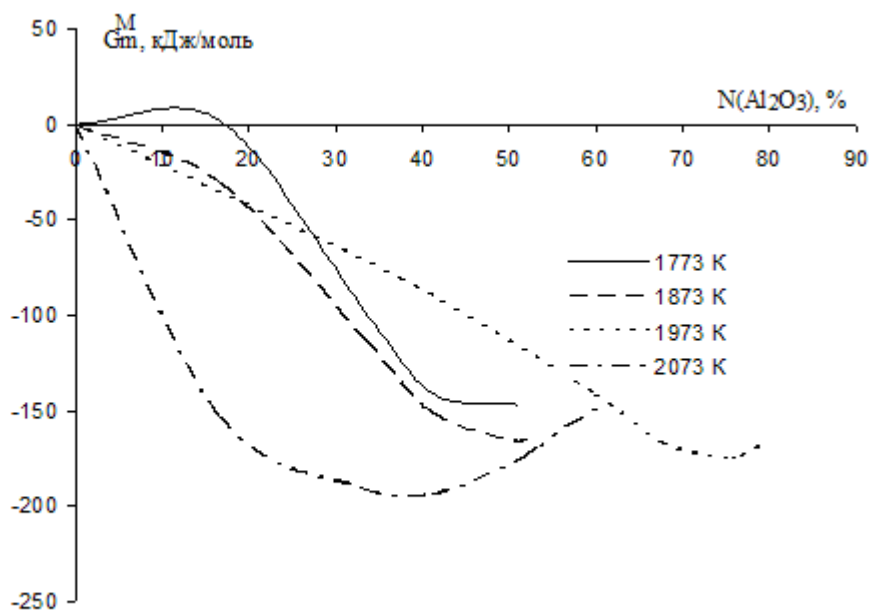


Рис. 67. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $CaF_2 - CaO \cdot 2Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

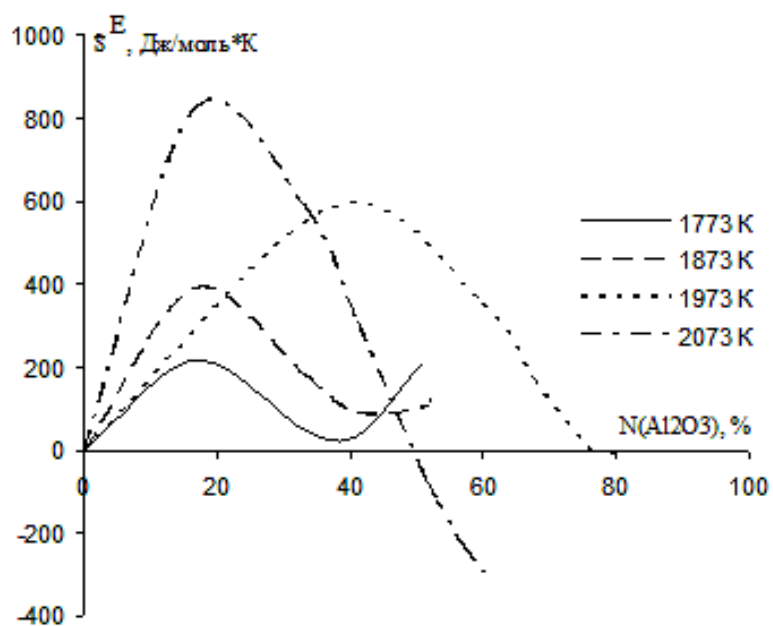


Рис. 68. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $CaF_2 - CaO \cdot 2Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

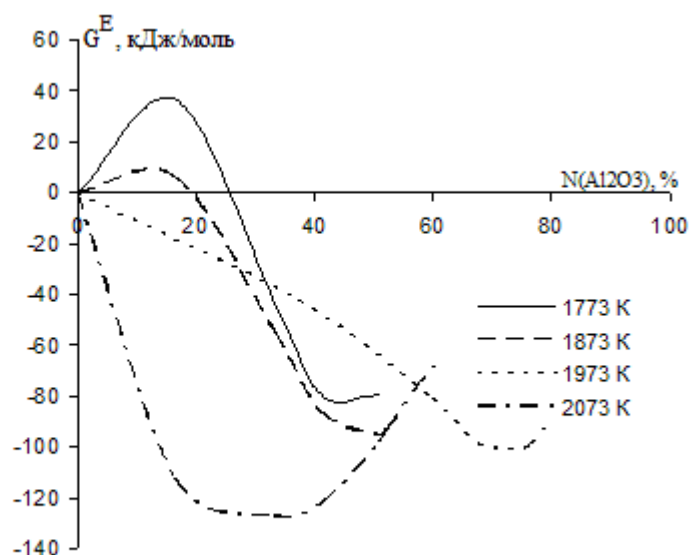


Рис. 69. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 2073 К

Таблица 13

Результаты расчётов молярных функций смешения и избыточных функций расплавов на квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [131]

Составы расплавов, мол. %			$H_m^M = H^E$, кДж/моль	S_m^M , Дж/моль·К	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	G^E , кДж/моль
CaO, %	Al ₂ O ₃ , %	CaF ₂ , %					
1500 °С							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9,091	9,091	81,818	429,58	237,59	8,32	224,23	32,02
20,000	20,000	60,000	236,14	150,50	-30,70	127,88	9,41
25,926	25,926	48,148	22,83	55,36	-75,31	29,03	-28,63
30,070	30,070	39,860	-84,46	11,53	-104,90	-16,89	-54,51
1600 °С							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9,091	9,091	81,818	662,63	365,38	-21,72	352,02	3,30
20,000	20,000	60,000	550,98	323,08	-54,14	300,46	-11,77
25,926	25,926	48,148	284,74	198,90	-87,79	172,57	-38,48
30,070	30,070	39,860	94,63	109,67	-110,78	81,24	-57,54
35,484	35,484	29,032	-57,98	38,66	-130,39	8,13	-73,21
39,394	39,394	21,212	-20,39	59,80	-132,39	28,20	-73,21
49,749	49,749	0,503	1371,99	797,54	-121,79	749,09	-31,06

1700 °С							
0,000	0,000	100,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9,091	9,091	81,818	936,85	507,90	-65,24	494,54	-38,88
20,000	20,000	60,000	956,30	533,64	-96,58	511,02	-51,95
30,070	30,070	39,860	353,16	243,89	-128,04	215,47	-71,96
35,484	35,484	29,032	-4,77	66,17	-135,31	35,64	-75,08
43,820	43,820	12,360	-188,45	-29,41	-130,41	-62,04	-66,04
46,809	46,809	6,383	-19,71	58,04	-134,22	23,91	-66,89
50,000	50,000	0,000	384,63	359,98	-325,61	236,04	-81,08

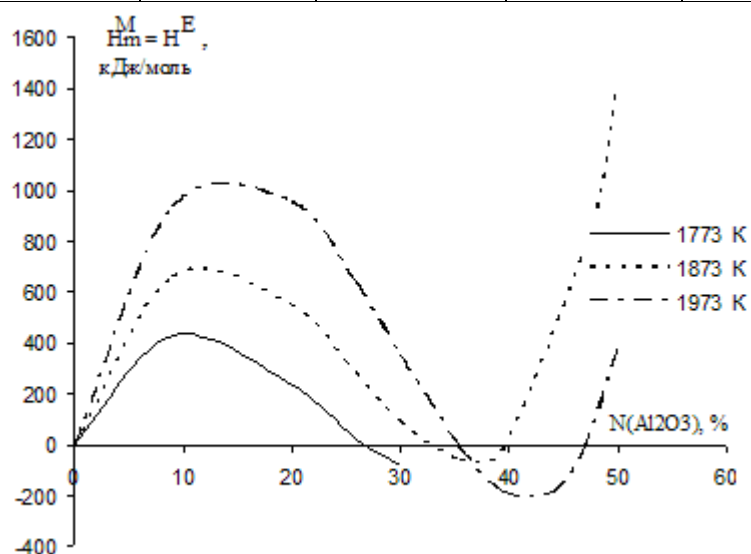


Рис. 70. Молярная и избыточная энтальпия смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 1973 К

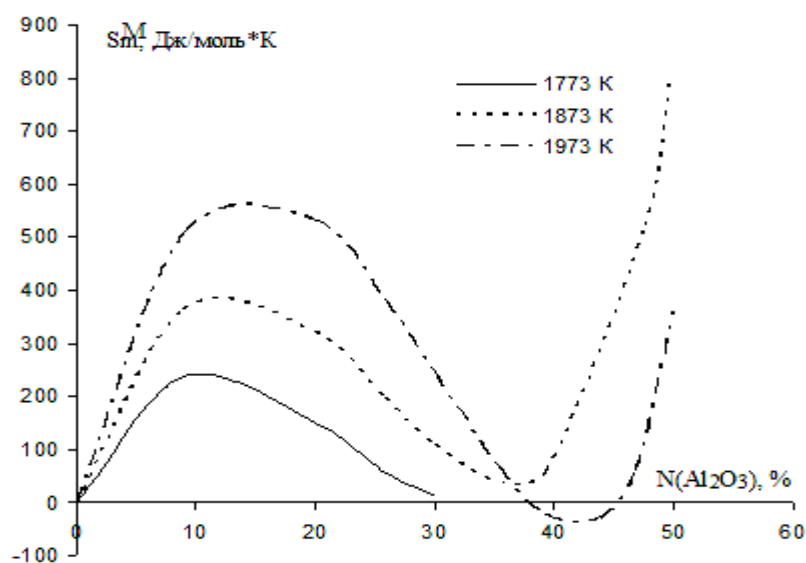


Рис. 71. Молярная энтропия смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 1973 К

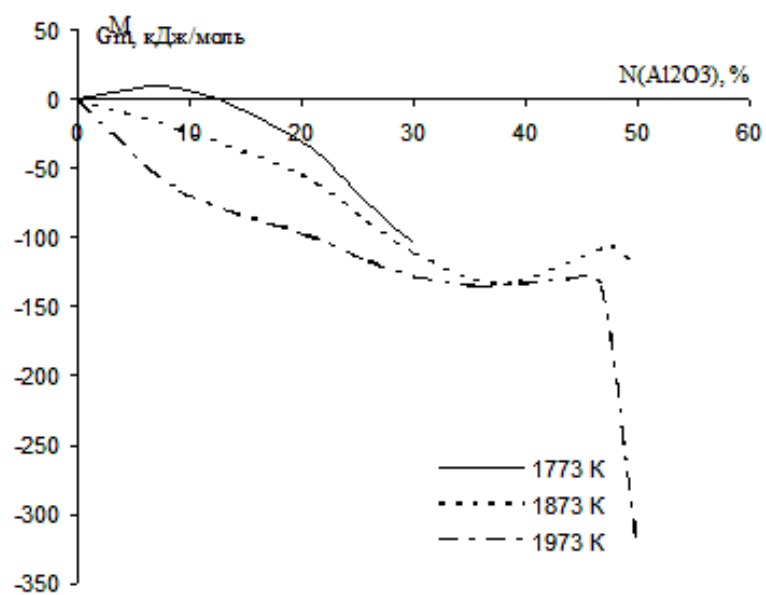


Рис. 72. Молярная энергия Гиббса смешения расплавов системы $CaF_2 - CaO \cdot Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 1973 К

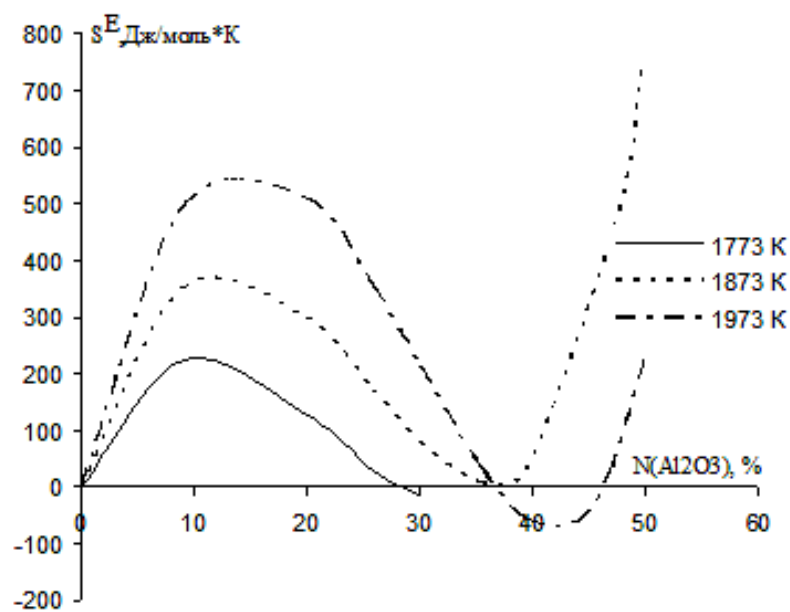


Рис. 73. Избыточная энтропия смешения расплавов системы $CaF_2 - CaO \cdot Al_2O_3$ в интервале температур 1773 – 1973 К

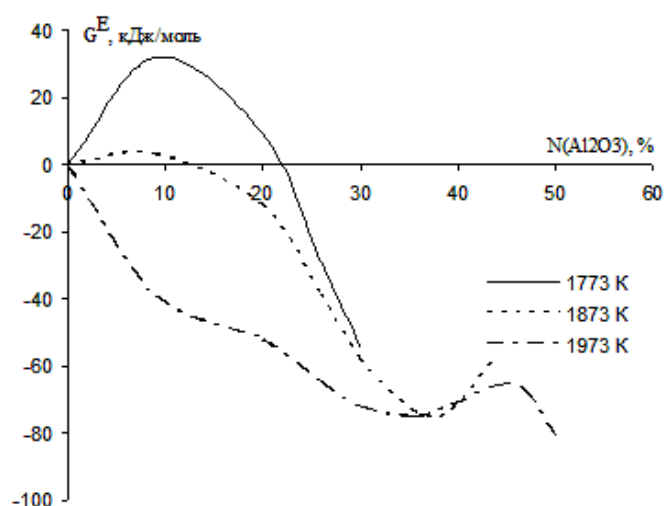


Рис. 74. Избыточная энергия Гиббса смешения расплавов системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1773 – 1973 К

Функции смешения и избыточные функции расплавов на реальном квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 10. При 1500 °С эти расплавы метастабильны ($G_m^M > 0$) и склонны к расслоению, а при 1600 °С и выше устойчивы ($G_m^M < 0$). При температурах 1500 – 1600 °С система испытывает положительные отклонения от идеальности ($G^E > 0$), а 1700 – 1800 °С – отрицательные ($G^E < 0$). При замене CaO на Al_2O_3 в расплавах с CaF_2 эндотермичность процесса сильно увеличивается. Стабилизацию системы при 1600 – 1800 °С удаётся обеспечить за счёт большой энтропии смешения ($S_m^M \gg 0$): известно [39], что замена кислорода фтором приводит к упрощению аниона алюминия.

Наряду с сечениями, проходящими через простые оксиды, были рассмотрены термодинамические свойства расплавов разрезов $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, где $n = 6, 2$ и 1 . Сечение $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 11) является более термодинамически устойчивым, чем $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Молярная энергия Гиббса расплавов отрицательна и по абсолютной величине изменяется в пределах 100 – 260 кДж/моль. При всех температурах система испытывает большие отрицательные отклонения от идеальности. При 1500 – 1700 °С она

стабилизируется только за счёт энтропии смешения ($S_m^M \gg 0$; $H_m^M \gg 0$), а при 1800 °С и концентрации CaF_2 ниже 30 мол. % наблюдается обратный эффект: растворы образуются с большим тепловым эффектом ($H_m^M \ll 0$) и упорядочением ($S_m^M \ll 0$ и $S^E \ll 0$).

На квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 12) при температуре 1500 °С и концентрации $\text{CaF}_2 \sim 75$ мол. % отмечается область неустойчивости расплавов ($G_m^M > 0$), которая характеризуется также положительными отклонениями системы от идеальности ($G^E > 0$). С ростом температуры система стабилизируется ($G_m^M < 0$). При температурах 1700 и 1800 °С по мере снижения содержания фторида кальция в расплаве имеет место переход от эндотермического к экзотермическому процессам.

Абсолютно аналогичные превращения отмечаются и на квазибинаре $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ табл. 13. Только здесь между фторидом и алюминатом кальция существует устойчивое тройное соединение $\text{C}_3\text{A}_3\text{F}$, плавящиеся конгруэнтно при температуре 1507 ± 2 °С [2, 90]. Это соединение делит квазибинар на две диаграммы состояния эвтектического типа. Поэтому на квазибинаре при температурах 1600 и 1700 °С по мере снижения содержания CaF_2 отмечается дважды смена знака теплового эффекта процесса образования раствора от эндотермического к экзотермическому и снова к эндотермическому. Аналогичные метаморфозы при 1700 °С отмечаются и с энтропией смешения.

Таким образом, в расплавах системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ при температурах 1500 – 1800 °С отмечается сильная концентрационная (конфигурационная) и температурная зависимости термодинамических свойств. В результате в системе есть локализованная область расслоения в жидкой фазе вблизи чистого CaF_2 , устойчивые двойные и тройные соединения. Модельные значения термодинамических свойств расплавов Ca^{2+} , $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$, F^- не противоречат имеющимся экспериментальным данным [2, 90].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате термодинамического моделирования можно сделать следующие выводы:

1. Из различных литературных источников сформирована база согласованных термодинамических данных: теплоты и температуры плавления чистых оксидов и фторидов, стандартные энергии Гиббса образования двойных и тройных соединений, фазовые диаграммы систем.

2. Установлена применимость обобщенной теории «регулярных» ионных растворов для описания термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов натрия, кальция и алюминия. Рассчитаны энергетические параметры теории и энергии Гиббса образования соединений фторидов и оксидов из компонентов расплавов. Оценены энергии Гиббса обменных реакций.

3. Проведено термодинамическое моделирование двойных диаграмм состояния $\text{NaF} - \text{AlF}_3$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaF} - \text{Na}_5\text{AlO}_4$, $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$, $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AlF}_3 - \text{CaF}_2$, $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaF} - \text{CaF}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, которые согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

4. Оценены избыточные термодинамические функции и функции смешения оксидных, фторидных и оксидно-фторидных расплавов исследуемой системы Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$, F^- .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Истомин, С.А. Фазовый состав и термодинамические свойства оксидно-фторидных систем / С.А. Истомин, В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Э.А. Пастухов, Н.В. Белоусова. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 184 с.
2. 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.: Metallurgia, 1986. – 296 с.
3. Воскобойников, В.Г. Общая металлургия / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев. – М.: Metallurgia, 1985. – 480 с.
4. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических шлаков: уч. пособие / Г.Г. Михайлов, В.И. Антоненко. – М.: МИСиС, 2013. – 173 с.
5. Попель, С.И. Теория металлургических процессов / С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков. – М.: Metallurgia, 1986. – 463 с.
6. Якобашвили, С.Б. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков / С.Б. Якобашвили. – Киев: Техника, 1970. – 207 с.
7. Вяткин, Г.П. Поверхностное натяжение расплавов $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ / Г.П. Вяткин, В.Я. Мищенко, В.К. Герасимов // Вопросы производства и обработки стали: сб. научных трудов Чел. политех. ин-та. – Челябинск, 1973. – Вып. 118. – С. 91 – 94.
8. Басов, А.В. Плотность и поверхностное натяжение оксидно-фторидных расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ / А.В. Басов, И.А. Магидсон, Н.А. Смирнов, В.В. Скуднов // Расплавы. – 1989. – № 3. – С. 52 – 57.
9. Истомин, С.А. Поверхностное натяжение ванадийсодержащих оксидно-фторидных расплавов на основе системы $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ / С.А. Истомин, В.В. Рябов, Н.В. Корчемкина // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: тр. IX Рос. семинара. – Курган, 2008. – С. 83 – 84.
10. Селиванов, А.А. Поверхностное натяжение и плотность молибденсодержащих оксидно-фторидных расплавов / А.А. Селиванов, С.А. Истомин, Э.А. Пастухов, О.И. Бухтояров // Расплавы. – 2003. – № 2. – С. 7 – 12.

11. Магидсон, И.А. Плотность и поверхностное натяжение высокоизвестковых расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / И.А. Магидсон, А.В. Басов, Н.А. Смирнов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 1. – С. 19 – 23.
12. Красиков, С.А. Поверхностное натяжение и плотность ниобийсодержащих оксидно-фторидных расплавов / С.А. Красиков, С.А. Истомина, А.А. Селиванов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2004. – № 4. – С. 42 – 45.
13. Шенк, Г. Физико-химия металлургических процессов / Г. Шенк. – М.: ОНТИ, 1935. – 383 с.
14. Гольдштейн, Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов / Н.Л. Гольдштейн. – Свердловск: ГНТИД по черной и цветной металлургии, 1961. – 334 с.
15. Моисеев, Г.К. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов / Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин, Н.М. Барбин, Г.Ф. Казанцев. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 165 с.
16. Чуйко, Н.М. О современном состоянии теории строения шлаков / Н.М. Чуйко // Известия АН СССР. Металлы. – 1980. – №5. – С. 44 – 49.
17. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов Ч. 2. / О.А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Металлургия, 1966. – 703 с.
18. Темкин, М.И. Смеси расплавленных солей как ионные растворы / М.И. Темкин // Журнал физическая химия. – 1946. – Т.20. – №1. – С. 105 – 112.
19. Григорян, В.А. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
20. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов Б. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
21. Кожеуров, В.А. Термодинамика металлургических шлаков / В.А. Кожеуров. – М.: Металлургиздат, 1955. – 230 с.

22. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
23. Вильгельм, Е.М. О применении термодинамики ионных расплавов / Е.М. Вильгельм, Г.Г. Михайлов // Физико – химические исследования металлургических процессов. – Свердловск: УПИ, 1978. – Вып. 6. – С. 63 – 69.
24. Тюрин, А.Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов / А.Г. Тюрин // Металлы. – 1993. – №2. – С. 48 – 56.
25. Есин, О.А. К полимерной модели ионных расплавов / О.А. Есин // Физико-химические исследования металлургических процессов: межвузов. сб.– Свердловск: Урал. политех. ин-т, 1977. – Вып. 5. – С. 4 – 24.
26. Смирнов, М.В. Структура расплавленных солей. 1. Галогениды щелочных металлов / М.В. Смирнов, О.М. Шабанов, А.П. Хайменов // Электрохимия. – 1966. – Т.2, - №11. – С. 1240 – 1248.
27. Хайменов, А.П. Структура расплавленных галогенидов щелочных металлов. Теплоты плавления / А.П. Хайменов, М.В. Смирнов // Труды Института электрохимии УФАН СССР. – 1966. – Вып. 7. – С. 3 – 8.
28. Хохлов В.А. Молекулярный теплоперенос в расплавленных галогенидных щелочных металлов и их бинарных смесях / В.А. Хохлов, М.В. Смирнов, Е.С. Филатов // Теплофизика высоких температур. – 1983. – Т. 21, № 2. – С. 260 – 263.
29. Смирнов, М.В. Ионная структура и физикохимические свойства галогенидных расплавов / М.В. Смирнов, В.П. Степанов, В.А. Хохлов // Расплавы. – 1987. – Т.1, №1. – С.64 – 74.
30. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. – Новосибирск, 1966. – 510 с.
31. Moiseev, G. Empirical dependences of the standard enthalpy of formation for related inorganic compounds enhancing glass formers / G. Moiseev, J. Leitner, J. Sestfik, V. Zhukovsky // Thermochemica Acta. – 1996. – V. 280. – P. 511 – 521.
32. Моисеев, Г.К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN)

/ Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. – 231 с.

33. Мокриевич, А.Г. О расчете параметров модели идеального ассоциированного раствора при описании термодинамических свойств жидких металлических систем / А.Г. Мокриевич, А.Г. Морачевский, Е.А. Майорова // Журнал прикладная химия. – 1990. – Т.63, №5. – С. 981 – 985.

34. Морачевский, А.Г. Применение модели ассоциированного раствора к жидким металлическим системам с отрицательными отклонениями от закона Рауля / А.Г. Морачевский, А.Г. Мокриевич, Е.А. Майорова // Журнал прикладная химия. – 1993. – Т.66, №7. – С. 1441 – 1447.

35. Шуняев, К.Ю. Термодинамические характеристики смешения и плавления в модели ассоциированных растворов / К.Ю. Шуняев, Н.А. Ватолин // В сб.: Физическая химия и технология в металлургии. – Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1996. – С. 91 – 99.

36. Ватолин, Н.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов. – М.: Наука, 1980. – 180 с.

37. Зайцев, А.И. Жидкие шлаки как ассоциированные растворы / А.И. Зайцев, Б.М. Могутнов // В сб.: Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – С. 228 – 246.

38. Денисов, В.М. Строение и свойства расплавленных оксидов / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, С.А. Истомин. – Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1999. – 498 с.

39. Зайцев, А.И. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ / А.И. Зайцев, Н.В. Королёв, Б.М. Могутнов // I Советско – чехословацкий симпозиум по теории металлургических процессов : тез. докл. – 1989. – Ч 1. – С. 82 – 87.

40. Пономаренко, А.Г. Термодинамика металлургических шлаков с учетом их электронного строения: автореф. дис ... док. техн. наук. – М., 1976. – 42 с.

41. Алемасов, В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин, В.А. Худяков. – М.: ВИНТИ, Т. 1. Методы расчета, 1971. – 266 с.
42. Синярев, Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 263 с.
43. Глазов, В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов, Л.М. Павлова. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с.
44. Рождественский, И.Б., Алгоритм программы химической термодинамики высокотемпературных гетерогенных систем / И.Б. Рождественский, К.К. Олевинский, В.И. Гутов // Теплофизические свойства химически реагирующих гетерогенных систем М.: ЭНИИН, 1975. – С. 107 – 144.
45. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
46. Zeleznik, F.J. Calculation of complex chemical equilibria / F.J. Zeleznik, S. Gordon // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1968. – v. 60. – № 6. – P. 27 – 57.
47. Aspen Plus Release 9 Reference Manual: Physical Property Methods and Models // Aspen Technology Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachusetts 02141, USA.
48. Прикладная химическая термодинамика: модели и расчеты / ред. Т. Барри. – М.: Мир, 1988. – 281 с.
49. Хейвуд, Р. Термодинамика равновесных процессов / Р. Хейвуд. – М.: Мир, 1983. – 492 с.
50. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
51. Попель, С.И. Теория металлургических процессов / С.И. Попель, А.Н. Сотников, В.Н. Бороненков. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.

52. Воронин, Г.Ф. Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах / Г.Ф. Воронин // Физическая химия. Современные проблемы. – М.: Химия, 1984. – С. 112 – 143.
53. Карпов, И.К. Расчет химических равновесий в открытых системах путем численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского / И.К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
54. White, W.B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures / W.B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig // Chem. Phys. – 1958. – v. 28. – № 1. – P. 751-755.
55. Dorn, W.S. Variational Principles for Chemical Equilibrium / W.S. Dorn // J. Chem. Phys. – 1960. – v. 32. – № 5. – P. 1490 – 1492.
56. Коржинский, Д.С. Теория метасоматической зональности / Д.С. Коржинский. – М.: Наука, 1969. – 110 с.
57. Карпов, И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И.К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
58. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил. – М.: Химия, 1976. – 312 с.
59. Рождественский, И.Б. Термодинамический анализ процессов пиролиза и газификации углей / И.Б. Рождественский, Н.А. Жегульская, Н.А. Шевелева и др. // Термодинамические исследования процессов переработки и сжигания углей. – М.: ЭНИИН, 1984. – С. 29 – 52.
60. Круковский, В.К. Термодинамический анализ процесса газификации шлама гидрогенизации угля и ирша-бординского угля плазмой водяного пара для температур до 6000 К при давлении 1 атм / В.К. Круковский, Л.Н. Самуйлова, Н.А. Шевелев и др. // Термодинамические исследования процессов переработки и сжигания углей. – М.: ЭНИИН. – 1984. – С. 67 – 82.
61. Самуилов, Е.В. Термодинамические показатели схем переработки шламов углей / Е.В. Самуилов // Термодинамические исследования процессов переработки и сжигания углей. – М.: ЭНИИН, – 1984. – С.105 – 127.

62. Мессерле, В.Е. Термодинамический анализ плазмохимической переработки углей / В.Е. Мессерле, З.Б. Сакипов, Г.Б. Синярев, Б.Г. Трусов // Химия высоких энергий. – 1985. – т. 19. – № 2. – С. 160 – 164.
63. Kenney, J.F. The evolution of multicomponent systems at high pressures: I. The high-pressure, supercritical, gas-liquid phase transition / J.F. Kenney // Fluid Phase Equilibria. – 1998. – v. 148. – № 1 – 2. – P. 21 – 47.
64. Bertucco, A. Estimation of chemical equilibria in high-pressure gaseous systems by a modified Redlich-Kwong-Soave equation of states / A. Bertucco, M. Barolo, G. Soave. // Ind. and Eng. Chem. Res. – 1995. – v. 34. – № 9. – P. 3159 – 3165.
65. Tester, J. Supercritical Water Oxidation Technology / J.W. Tester. // In: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, ACS Symposium Series. – 1993. – P. 35 – 76.
66. Barner, H.E. Supercritical water oxidation: An emerging technology / H.E. Barner. // J. Hazardous Materials. – 1992. v. 31. – P. 1 – 17.
67. Полак, Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л.С. Полак, А.А. Овсянников, Д.Н. Словецкий и др. – М.: Наука, 1975. – 304 с.
68. Михайлов, В.В. О конверсии метана в атмосфере CO_2 и H_2O , колошникового газа в связи с использованием плазматронов в металлургии / В.В. Михайлов, А.Б. Сулейманов // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. – М.: Наука, 1973. – С. 152 – 155.
69. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Журнал ВХО им. Д.М.Менделеева. – 1979. – № 3. – С.223 –227.
70. Гурин, В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов / В.Н. Гурин // Журнал ВХО им. Д.М.Менделеева. – 1979. – № 3. – С. 212 – 222.
71. Цветков, Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления / Ю.В. Цветков, С.А. Панфилов. – М.: Наука, 1980. – 359 с.

72. Ung, S. Synthesis of Reactive Distillation Systems with Multiple Equilibrium Reactions / S. Ung, M. Doherty. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – 34(8): P. 2555 – 2565.

73. Капустинский, А.Ф. Термодинамика химических реакций и ее применение в металлургии и неорганической химии / А.Ф. Капустинский. – М.: Цветметиздат, 1935. – 250 с.

74. Speak, K.F. Application of Phase Diagrams and Thermodynamics for CVD / K.F. Speak // *Proceeding of Seventh Intern. Conference on CVD.* – N.Y.: Electrochem. Soc., 1979. – P. 1 – 16.

75. Wan, C.F. CVD of Niobium Germanides from partially reacted input Gases / C.F. Wan, K.E. Spew // *CALPHAD.* – 1983. – v. 7. – № 2. – P. 149 – 155.

76. Алексеев, А.Н. Термодинамический анализ условий синтеза пленок ниобия из его пентахлорида / А.Н. Алексеев, В.Ф. Москаленко // *Комплексное использование минерального сырья.* – 1980. – № 8. С. 35 – 39.

77. Bestman, T.M. Analysis of Chemical Vapor Deposition of Titanium Diboride. 1. Equilibrium Thermodynamic Analysis / T.M. Bestman, E.K. Spear // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – v. 124. – № 5. – P. 786 – 790.

78. Naslain, R. The thermodynamic approach to boron CVD based on a computer minimization of the total Gibbs free energy / R. Naslain, J. Thebaul, P. Hugemuller at all. // *J. Less-Common Metals.* – 1979. – v. 67. – № 1. – P. 85 – 89.

79. Claude, B. Thermodynamic optimisation in CVD processes involving candidate materials for photovoltaic solar energy conversion and for other applications / B. Claude // *High Temp. - High Press.* – 1982. – v. 14. – № 4. – P. 377 – 381.

80. Kingon, A. Thermodynamic Calculations for the CVD of Silicon Carbide / A. Kingon, L.J. Lulz, P. Liaw at all. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1983. – v. 66. – № 8. – P. 558 – 566.

81. Fishman, G.S. Thermodynamic Analysis and Kinetic Implication of CVD of SiC from Si-C-Cl-H Gas Systems / G.S. Fishman, W.T. Petuskey // *Amer. Ceram. Soc.* – 1985. – v. 68. – № 14. – P. 185 – 190.

82. Гиббс, Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика: пер. с англ. / под ред. Д.Н. Зуборева. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
83. Каменецкая, Д.С. Расчет и прогнозирование диаграмм состояния / Д.С. Каменецкая // Диаграммы состояния металлических систем: тез. докл. IX Всесоюзного совещания. – М.: Наука. – 1982. – С. 3 – 5.
84. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Metallurgia, 1984. – 208 с.
85. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств растворов: учеб. пособие / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Челяб. гос. ун-т, 1997. – 74 с.
86. Тюрин, А.Г. К термодинамике оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- / А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 23 – 27.
87. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 1. – 472 с.
88. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – Т.2. – 688 с.
89. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 2. – 400 с.
90. Королёв Н.В. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$: дис ... канд. хим. наук. – М: МГУ, 1990. – 272 с.
91. 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». – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2002. – С. 34.
92. Лыкасов, А.А. Общая металлургия: Ч.3. Металлургия алюминия: учеб. пособие / А.А. Лыкасов, Г.М. Рысс. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 52 с.
93. Тюрин А.Г. 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 / А.Г. Тюрин, М.В. Анненкова, С.Е. Працкова // Труды 9 Российского семинара «Компьютерное

моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2008. – С. 40 – 42.

94. Працкова, С.Е. Фазовые равновесия с участием оксидно-фторидных расплавов натрия и алюминия / С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36. – №12. – С. 163 – 167.

95. Марков, Б.Ф. Термодинамические свойства расплавов солевых систем: справочное пособие / Б.Ф. Марков, С.В. Волков, В.Д. Присяжный. – Киев: Наукова думка, 1985. – 172 с.

96. Химическая технология / ред. А.В. Белоцветова. – М.: Просвещение, 1971. – 359 с.

97. П.П. Федотьев, В.П. Ильинский Известия Петербургского политехнического института. – 1912, - №1. – С. 355 – 370.

98. Москвитин, В.И. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ / В.И. Москвитин // Цветная металлургия. – 1998. - №4. – С. 54 – 57.

99. Сезичев, А.Л. Влияние температуры обработки алюминиевых расплавов жидкими флюсами на эффективность очистки металла от включений на основе оксида алюминия / А.Л. Сезичев, А.С. Кауфман, В.В. Хлынов // Расплавы. – 1988. – 2. - №4. – С. 14 – 18.

100. Головных, Н.В. Исследование физико-химических и технологических свойств тетрафторалюмината натрия / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, А.С. Золотова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. - №5. – С. 33 – 37.

101. Мухетдинова, А.В. Исследование электролитов алюминиевого производства с помощью физико-химического моделирования / А.В. Мухетдинова, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, А.Л. Финкельштейн // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2009. - №4. – С. 29 – 34.

102. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем: Вып.1. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Базарковский, В.В. Лапин. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.

103. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник / ред. В.И. Посыпайло. – М.: Metallurgiya, 1977. – Ч. 1. – 416 с.
104. Трофимов Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих металлические сплавы : дис ... док. хим. наук. – Челябинск: ЮУрГУ, 2014. – 364 с.
105. Бережной, А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А.С. Бережной. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 200 с.
106. Weber, H. Revision of the phase diagram $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ / H. Weber, A.F. Venero // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1970. – № 4. – P. 491 – 492.
107. Термодинамические константы веществ / ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979 – 1981. – Т. 9 – 10.
108. Bunzel, E.G. Uber das thermische verhalten von Natriumoxid und ihre Reaction mit Natriumsulfide und ihre Reaction mit Metallen / E.G. Bunzel, E.J. Kohlmeyer // Z. anorg und allg. Chem. – 1947. – № 1/2. – S. 1 – 30.
109. Zintle, E. Orthosalze von Sauerstoffsauren / E. Zintle, W. Morawitz // z. anorg. Und allg. Chem. – 1938. – № 5. – S. 372 – 410.
110. Сычев, М.М. Стехиометрия кальциевого силиката / М.М. Сычев, В.И. Корпеев, В.М. Сычев // Известия вузов. Серия Химия и химическая технология. – 1968. – № 4. – С. 455 – 458.
111. Плохих, А.А. Образование полиалюмината натрия со структурой муллита / А.А. Плохих, А.Р. Кауль // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1985. – № 8. – С. 1378 – 1382.
112. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2003. – 527 с.
113. Поволоцкий, Д.Я. Физико-химические основы процессов производства стали: учеб. пособие / Д.Я. Поволоцкий. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 183 с.
114. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник / ред. В.И. Посыпайло. – М.: Metallurgiya, 1979. – Ч. 3. – 307 с.

115. 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.
116. Nagata, K. Activity of components in oxide melts CaO – Al₂O₃ / K. Nagata, J. Tanabe, K.S. Goto // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. – 1990. – V. 1. – P. 217 – 224.
117. Fujisawa, T. Thermodynamics of liquid CaO, Al₂O₃ / T. Fujisawa, C. Yamauchi, A. Sakao // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. – 1990. – V. 1. – P. 201 – 208.
118. Rog, G. Thermodynamic functions of calcium aluminate / G. Rog, A. Kozłowska – Rog, K. Zakula – Sokol // J. Chem. Thermodyn. – 1993. – V. 25. – № 7. – P. 807 – 810.
119. Ghosh, D. Standard Free Energy of Formation of Alumina / D. Ghosh, D.A.R. Kay // Electrochem. Soc. – 1977. – V. 124, № 12. – P. 1836 – 1845.
120. Adamkovicova, K. Chemical and phase equilibria in the CaO – Al₂O₃ system / K. Adamkovicova, L. Rosa L, S. Porvas S, I. Proks // Chem. Papers. – 1985. – V. 39, № 1. – P. 3 – 13.
121. Allibert, M. Thermodynamic properties of CaO – Al₂O₃ liquid solution / M. Allibert, C. Chatillon C, K.T. Jacob, R. Lourtan // J. Amer. Ceram. Soc. – 1981. – V. 64, № 5. – P. 307 – 314.
122. Чемякова, Т.Ю. К вопросу о характере диаграмм состояния системы CaO – Al₂O₃ / Т.Ю. Чемякова, Ю.П. Удалов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10, № 12. – С. 2191 – 2193.
123. Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. // Trans. Brit. Ceram. Soc. – 1965. – V. 64, №9. – P. 409 – 418.
124. Rein, R.H. Activities in liquid slags CaO – Al₂O₃ / R.H. Rein, J. Chipman // Trans. Met. Soc. AIME. – 1965. – V. 233, № 2. – P. 415 – 425.
125. Sharma, R.A. Thermodynamic study of CaO – Al₂O₃ liquid slags / R.A. Sharma, F.D. Richardson // J. Iron and Steel Inst. – 1961. – V. 198, № 4. – P. 386 – 390.

126. Бережной, А.С. Диаграмма состояния многокомпонентных окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.

127. Срывалин, И.Т. Активности компонентов в оксидных системах / И.Т. Срывалин, О.А. Есин // Известия вузов. Черная металлургия. – 1959. - № 8 – С. 3 – 7.

128. Лаптев, Д.М. Расчёт диаграммы плавкости $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ / Д.М. Лаптев // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1970. - № 6. – С. 10 – 13; 1970. - № 8. – С. 7 – 11.

129. 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.

130. Кувакин, М.А. Тройная взаимная система из фторидов и хлоридов кальция и алюминия / М.А. Кувакин, Е.Н. Евстигнеев // Неорганическая химия. – 1973. – Т. 2. – Вып. 1.– С. 276.

131. Тюрин, А.Г. Моделирование термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- / А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова // Расплавы. – 2014. – №3. – С. 73 – 84.

132. Кемпбел, Дж. Современная общая химия / Дж. Кемпбел. – М.: Мир, 1975. – Т. 3. – 446 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Значения приведенного термодинамического потенциала $\Phi^o(T)$, Дж/моль·К [87, 89]

Температура Т, К	$\Phi^o(T)$ Na ₂ O	$\Phi^o(T)$ NaF	$\Phi^o(T)$ CaO	$\Phi^o(T)$ CaF ₂	$\Phi^o(T)$ Al ₂ O ₃	$\Phi^o(T)$ AlF ₃
1500	135,18	93,777	73,625	124,998	130,795	134,253
1600	142,234	98,712	76,621	130,385	137,41	139,914
1700	148,939	103,325	79,468	135,684	143,741	145,303
1800	155,172	107,654	82,18	141,652	149,812	150,444
1900	161,042	111,733	84,771	147,282	155,645	155,363
2000	166,589	115,588	87,251	152,609	161,262	160,078
2100	171,845	119,243	89,629	157,665	166,678	164,608

Энтальпии образования веществ при абсолютном нуле [87, 89]

Вещество	ΔH_f° (0 К), Дж/моль
Na ₂ O	-409709
NaF	-574210
CaO	-631769
CaF ₂	-1225085
Al ₂ O ₃	-1663563
AlF ₃	-1504218

Координаты точек линии ликвидус расплава $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [105]

№ п/п	Фазовое равновесие	$x_1 (\text{Na}^+)$	$x_3 (\text{Al}^{3+})$	T, K
1	$\alpha\text{-Na}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \alpha\text{-Na}_2\text{O}_{(\text{т})}$	1,000	0,000	1405
2		0,981	0,019	1300
3		0,975	0,025	1273
4		0,969	0,031	1243
5	$\beta\text{-Na}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \beta\text{-Na}_2\text{O}_{(\text{т})}$	0,969	0,031	1243
6		0,957	0,043	1123
7		0,945	0,055	1023
8	$\gamma\text{-Na}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \gamma\text{-Na}_2\text{O}_{(\text{т})}$	0,945	0,055	1023
9		0,940	0,060	998
10	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	0,080	0,920	2273
11		0,050	0,950	2293
12		0,000	1,000	2327

Координаты точек линии ликвидус расплава CaO – Al₂O₃ [126]

№ п/п	Фазовое равновесие	x_2 (Ca ²⁺)	x_3 (Al ³⁺)	T, К
1	$\text{CaO}_{(ж)} = \text{CaO}_{(т)}$	0,56	0,44	1802
2		0,57	0,43	1873
3		0,59	0,41	1973
4		0,62	0,38	2073
5		0,65	0,35	2173
6		0,68	0,32	2273
7	$\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$	0,14	0,86	2103
8		0,11	0,89	2173
9		0,1	0,9	2223
10		0,08	0,92	2273
11	$3\text{CaO}_{(ж)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(ж)} = 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$	0,47	0,53	1633
12		0,49	0,51	1673
13		0,54	0,46	1773
14		0,56	0,44	1802
15	$\text{CaO}_{(ж)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(ж)} = \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$	0,47	0,53	1633
16		0,46	0,54	1673
17		0,43	0,57	1773
18		0,333	0,667	1875
19	$\text{CaO}_{(ж)} + 2\cdot\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)} = \text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$	0,333	0,667	1875
20		0,32	0,68	1923
21		0,29	0,71	1973
22		0,21	0,79	2035
23	$\text{CaO}_{(ж)} + 6\cdot\text{Al}_2\text{O}_{3(ж)} = \text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$	0,21	0,79	2035
24		0,19	0,81	2073
25		0,16	0,84	2093
26		0,14	0,86	2103

Координаты точек линии ликвидус расплава NaF – CaF₂ [132]

п/п	Фазовое равновесие	x_1 (Na ⁺)	x_2 (Ca ²⁺)	T, К
1	NaF _(ж) = NaF _(т)	0,94	0,06	1239
2		0,88	0,12	1206
3		0,81	0,19	1162
4		0,73	0,27	1112
5		0,66	0,34	1073
6	CaF _{2(ж)} = CaF _{2(т)}	0,66	0,34	1073
7		0,65	0,35	1084
8		0,55	0,45	1173
9		0,44	0,56	1278
10		0,31	0,69	1384

Координаты точек линии ликвидус расплава NaF – AlF₃ [103]

№ п/п	Фазовое равновесие	x_1 (Na ⁺)	x_3 (Al ³⁺)	T, К
1	NaF _(ж) = NaF _(т)	0,95	0,05	1268
2		0,90	0,10	1198
3		0,87	0,13	1162
4	AlF _{3(ж)} = AlF _{3(т)}	0,47	0,53	977
5		0,295	0,705	1173
6		0,15	0,85	1283

Координаты точек линии ликвидус расплава $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$ [114]

№ п/п	Фазовое равновесие	$x_2 (\text{Ca}^{2+})$	$x_3 (\text{Al}^{3+})$	T, К
1	$\text{CaF}_{2(\text{ж})} = \text{CaF}_{2(\text{т})}$	0,90	0,10	1624
2		0,75	0,25	1393
3		0,64	0,36	820
4	$\text{AlF}_{3(\text{ж})} = \text{AlF}_{3(\text{т})}$	0,64	0,36	820
5		0,40	0,60	1222
6		0,20	0,80	1287

Координаты точек линии ликвидус расплава CaO – CaF₂ [2]

№ п/п	Фазовое равновесие	$y_1 (O^{2-})$	$y_2 (F^-)$	T, К
1	$CaO_{(ж)} = CaO_{(т)}$	0,11	0,89	1633
2		0,18	0,82	1800
3		0,22	0,78	1880
4		0,51	0,49	2330
5		0,61	0,39	2460
6		0,73	0,27	2590
7		0,86	0,14	2720
8	$CaF_{2(ж)} = CaF_{2(т)}$	0,07	0,93	1655
9		0,11	0,89	1633