

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

Отдельный оттиск

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1965

5. К. С. Шпиглер. Ионобменная технология. Под ред. Дж. Шуберта и Д. Находа. М., Metallurgizdat, 1959.
 6. J. W. Loriger. Disc. Faraday Soc., 21, 198 (1956).
 7. Ж. Л. Верт, А. А. Воеводина, И. П. Твердовский. Измерение предельных токов на некоторых мембранах в водородной форме.— Тр. ГИПХ, вып. 49 (1962).

УДК 549.6

С. А. КУТОЛИН

АДДИТИВНАЯ СХЕМА РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ КЛАССА СИЛИКАТОВ

Для термодинамического изучения сложных силикатных систем необходимо знание стандартных теплот образования. Имеющиеся в литературе [1] экспериментальные данные по стандартным теплотам образования сложных силикатов ограничены. Как видно из табл. 1, в которой сопоставлены теплоты образования ряда силикатов, рекомендованные разными исследователями [1—3], расхождения между полученными результатами достигают 6—6,5%.

В настоящем сообщении предлагается эмпирический метод расчета теплот образования силикатных минералов. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными дает расхождение в 3%.

Энергетически структуру сложного минерала с большим молекулярным весом можно интерпретировать: 1) как кристаллическую решетку более простого минерала с конденсацией в ней одного из окислов типа SiO_2 или Al_2O_3 , 2) как кристаллическую решетку, образующуюся при совместной конденсации окислов щелочных и щелочноземельных металлов и окислов SiO_2 и Al_2O_3 .

В связи с этим можно предполагать, что теплота образования силикатного минерала складывается из теплот образования составляющих его компонентов.

Автором настоящего сообщения [4] ранее была отмечена возможность представления зависимости между физико-химическими константами (температура плавления — температура кипения, теплота плавления — температура плавления, теплота плавления — твердость по Моосу и т. д.) в виде диагональных таблиц.

Аналогичным образом можно представить теплоты образования сложного минерала в виде таблиц, составляющими которых являются теплоты образования более простого минерала и окислов типа Al_2O_3 или SiO_2 , или же просто теплоты образования всех окислов, составляющих решетку сложного минерала.

В дальнейшем такая зависимость распространяется на изоморфные группы силикатных минералов и строится диаграмма теплота образования — состав, что дает сведения относительно теплот образования экспериментально неизученных минералов.

Если стандартную теплоту образования входящего в сложный силикат соединения или окисла A обозначить через ΔH_A , то теплоты образования всех сложных силикатов в такой системе можно представить в виде таблицы T_{ik} . Например,

$$\Delta H_{(\text{MeO})_i(\text{SiO}_2)_k} = i \Delta H_{\text{MeO}} + k \Delta H_{\text{SiO}_2} = T_{ik},$$

$$\Delta H_{(\text{MeO})_i(\text{Al}_2\text{O}_3)_k} = i \Delta H_{\text{MeO}} + k \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = T_{ik}.$$

Таким образом, индексы обозначают номер строки и столбца соответствующей таблицы T_{ik} и равны числу молей окислов. Теплоте образования различных индивидуальных продуктов соответствуют T_{11} , T_{21} , T_{31} и т. д.:

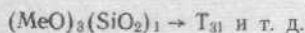
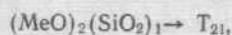
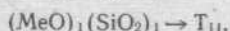


Таблица 1

Силикат	ΔH_{298}^0 [1,8], ккал/моль	ΔH_{298}^0 [2], ккал/моль	Расхождение, %
SiO_2	205,4	217,75	6,0
CaSiO_3	377,4	390,7	3,4
MgSiO_3	357,9	370,2	3,3
Mg_2SiO_4	488,2	520,5	6,6
SrSiO_3	371,2	390,1	4,6
Sr_2SiO_4	520,6	550	5,4
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	917,4	945	2,8
Ca_2SiO_5	688	712	3,4

Изменение теплоты образования в направлении строки и столбца в таблице T_{ki} для индивидуальных продуктов соответствует изменению теплоты образования, связанному с увеличением или уменьшением числа молей окислов в кристаллической решетке соединения.

Если представить таблицу для соединения системы $(\text{BaO})_i(\text{SiO}_2)_k$, в которой известны теплоты образования $T_{11}, T_{21}, T_{31}, T_{41}$, взятые из работы Гребенщикова и Торопова [2], в виде

T_{11} 388,8	T_{12}	T_{13}	T_{14}
T_{21} 548,4	T_{22}	T_{23}	T_{24}
T_{31} 695	T_{32}	T_{33}	T_{34}
T_{41} 836	T_{42}	T_{43}	T_{44}

и принять во внимание, что $\Delta H_{\text{SiO}_2} = 217,75$ ккал/моль, то теплоты образования, например, соединений T_{12} и T_{23} , могут быть представлены как суммы теплот образования T_{11}, T_{21} и соответствующего числа молей SiO_2 :

$$T_{12} = T_{11} + T_{01} = 606,55 \text{ ккал/моль,}$$

$$T_{23} = T_{21} + T_{02} = 983,9 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 2

Соединение	Теоретически рассчитанное ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	Расхождение, %
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	983,9	1001,1 [2]	1,7
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$	929,75	921,3 [5]	0,9
BaSi_2O_5	606,55	609,8 [3]	0,6

В табл. 2 сопоставлены теплоты образования некоторых силикатов, полученные этим методом, с литературными данными. Расчетные величины удовлетворительно совпадают со значениями, приведенными в литературе.

В табл. 3 сопоставлены экспериментальные [1, 5] и рассчитанные аддитивным методом теплоты

образования силикатных минералов. Расхождения между экспериментом и расчетом не превышают 3%.

Приведенная схема расчета может быть использована также для определения теплот образования минералов, являющихся членами изоморфного ряда, если известен их химический состав.

Таблица 3

Соединение	Минерал	Рассчитанное значение ΔH_{298}^0 , ккал/моль	Экспериментальное значение ΔH_{298}^0 , ккал/моль	Расхождение, %
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Крист.	550,9	545	1,08
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	»	702,9	704	0,15
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	»	854,7	861	0,73
$12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	»	4616,4	4617	0,01
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Геленит	920,7	937,0	1,74
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Гейландит	1857,4	1828	1,61
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Крист.	1290,2	1303	0,98
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	»	1203,2	1211	0,65
$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	Диопсид	731,2	741,8	1,43
CaMgSiO_4	Монтichelлит	513,5	528,7	2,88
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Акерманит	883,1	902,3	2,36
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Анортит	986,4	991,1	0,48
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	Жадит	708,5	701,8	0,95
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Альбит	902,5	907,7	0,58
KAlSi_3O_8	Ортоклаз	896,4	908	1,28
NaAlSiO_4	Нефелин	490,8	490,9	0,02

В табл. 4 приведены результаты подобного расчета для группы плагиоклазов. Имеющиеся экспериментальные данные для альбита и анортита хорошо совпадают с расчетными. Это позволяет предположить, что теплоты образования остальных членов ряда имеют реальные значения. Имеющая место функциональная зависимость теплоты образования — состав плагиоклазов позволяет вычислить теплоту образования любого члена изоморфного ряда.

Таблица 4

Минерал	Содержание окисла, % [6]				Индексы таблицы $T_{кент}$				Теплота образования минерала, ккал/моль	
	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	k	e	m	n	ΔH_{1200}°	ΔH_{298}°
									расчет	эксперимент
Альбит (Ab)	11,8	—	19,4	68,8	1	0	1	3	902,52	907,7
Олигоклаз (Ab ₈₀ An ₂₀)	9,3	4,3	23,1	63,3	0,790	0,260	1,19	2,76	917,39	—
Андезин (Ab ₆₀ An ₄₀)	6,9	8,4	26,6	58,1	0,585	0,417	1,37	2,54	919,20	—
Лабрадор (Ab ₄₀ An ₆₀)	4,6	12,4	30,0	53,0	0,390	0,617	1,54	2,30	921,71	—
Битовнит (Ab ₂₀ An ₈₀)	2,3	16,3	33,4	48,0	0,195	0,810	1,72	2,10	933,83	—
Анортит (An)	—	20,1	36,7	43,2	0	1	2	2	986,39	991,1

В заключение необходимо отметить, что, согласно аддитивной схеме, тепловой эффект образования любого сложного минерала из составляющих его окислов равен нулю. Фактически же эта величина отлична от нуля и обычно равна нескольким килокалориям [7]. Поэтому получение аддитивным способом теплоты образования можно использовать лишь при расчете процессов, характеризующихся значительными тепловыми эффектами.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
26/V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. F. D. Rossini et al. Selected Values of Physical and thermodynamic Properties, Natl. Bur. Stand., 1952.
2. Р. Г. Гребенщиков, Н. А. Торопов. Докл. АН СССР, 151, № 1 (1963).
3. Н. А. Ландия, О. П. Мчедлов-Петросян. Ж. физ. хим., 26, вып. 12, 1785 (1952).
4. С. А. Куголин. Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 3, вып. 1 (1964).
5. В. А. Николаев, В. В. Доливо-Добровольский. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., 1961, стр. 310.
6. А. П. Винчелл, Г. Винчелл. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953, стр. 253.
7. R. A. Robie, I. W. Stount. J. Phys. Chem., 67, 2252 (1963).