

DOI: 10.18721/JEST.240211
УДК 536

А.И. Демидов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{Si}_{1/2}\text{O}$ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

В работе приведены результаты расчёта изменения стандартной энергии Гиббса реакций взаимодействия оксида кальция с диоксидом кремния в твёрдом состоянии при записи состава оксидов и соединений на один моль атомов кислорода в интервале температур $298,15 \geq T \geq 1800$ К. Показано, что в системе $\text{CaO} - \text{Si}_{1/2}\text{O}$ максимальным изменением стандартной энергии Гиббса характеризуется реакция образования из оксидов наиболее прочного соединения системы $\text{Ca}_{0,500}(\text{Si}_{1/2})_{0,500}\text{O}$ (температура плавления 2403 К). Минимальная температура устойчивого состояния соединения $\text{Ca}_{0,600}(\text{Si}_{1/2})_{0,400}\text{O}$, рассчитанная на основании термодинамических данных, – 1610 К. Запись составов оксидов, соединений и реакций на один моль атомов кислорода позволяет получить значения термодинамических характеристик соединений, которые могут быть сравнены между собой, поскольку сумма эквивалентных долей Ca и $\text{Si}_{1/2}$ в соединениях всегда равна 1, а количество кислорода постоянно.

Ключевые слова: энергия Гиббса, оксид кальция, диоксид кремния, силикаты кальция, термодинамика.

Ссылка при цитировании:

А.И. Демидов/ термодинамические характеристики квазибинарной системы $\text{CaO} - \text{Si}_{1/2}\text{O}$ в твёрдом состоянии // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 2. С. 134–139. DOI: 10.18721/JEST.240211.

A.I. Demidov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF A QUASI-BINARY SYSTEM OF $\text{CaO} - \text{Si}_{1/2}\text{O}$ IN THE SOLID STATE

The paper presents the results of calculating the change in the standard Gibbs energies in the reactions of calcium oxide with silicon dioxide in the solid state when recording the composition of oxides and compounds per mol of oxygen atoms in the $298,15 \geq T \geq 1800$ K temperature range. The maximum change in the standard Gibbs energy was observed for the reaction of formation of $\text{Ca}_{0,500}(\text{Si}_{1/2})_{0,500}\text{O}$, which is the most durable compound in the $\text{CaO} - \text{Si}_{1/2}\text{O}$ system (m.p. 2403 K), from oxides. The minimum temperature of the stable chemical compound $\text{Ca}_{0,600}(\text{Si}_{1/2})_{0,400}\text{O}$ based on the calculated thermodynamic data is 1,610 K.

Keywords: Gibbs free energy, enthalpy, calcium oxide, silicon dioxide, silicates of calcium, thermodynamics.

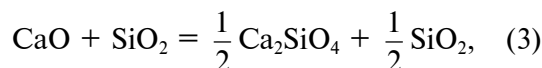
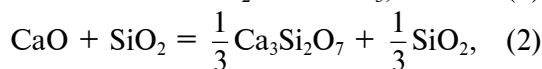
Citation:

A.I. Demidov, Thermodynamic characteristics of a quasi-binary system of $\text{CaO} - \text{Si}_{1/2}\text{O}$ in the solid state, *St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology*, 24(02)(2018) 134–139, DOI: 10.18721/JEST.240211.

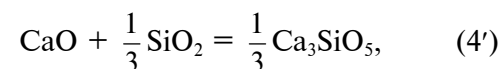
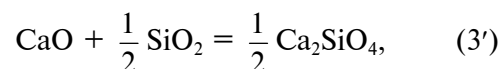
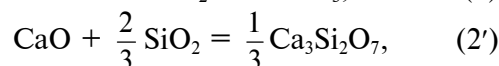
Как известно [1–3], в системе CaO–SiO₂ образуются четыре соединения: CaSiO₃, Ca₃Si₂O₇, Ca₂SiO₄ и Ca₃SiO₅. Мета-силикат кальция CaSiO₃ имеет две модификации – α и β. Модификация α-CaSiO₃ – псевдоволластонит – высокотемпературная форма, плавится конгруэнтно при температуре 1817 К [1]. Модификация β-CaSiO₃ – волластонит – низкотемпературная форма, превращается в α-CaSiO₃ при температурах выше 1400 К [4]. Трехкальциевый дисиликат Ca₃Si₂O₇ плавится инконгруэнтно при 1737 К [1]. Ортосиликат кальция Ca₂SiO₄ имеет три устойчивые модификации – γ, α' и α. Температура перехода γ-модификации в α'-модификацию – 1123 К [1]; по данным [4] равновесие γ = α' смещено в сторону α'-фазы при температурах выше 1000 К. Переход α'-модификации в α происходит при температуре 1710 К [2, 4]. Ортосиликат кальция плавится конгруэнтно при 2403 К [1]. Трехкальциевый силикат Ca₃SiO₅ плавится инконгруэнтно при 2343 К [1]. Температура нижней границы существования Ca₃SiO₅ указывается в пределах 1400–1670 К [2], чаще всего 1523 К [1, 3].

Расчёт изменения стандартных энергий Гиббса реакций взаимодействия оксида кальция с диоксидом кремния проводили неоднократно [5, 6], применяя при этом принцип расчёта изменения энергии Гиббса по составам. Сущность принципа заключается в том, что для всех реакций в данной системе в левых частях уравнений берется одинаковое количество исходных веществ. Тогда каждая из возможных реакций, по мнению авторов [5], будет отнесена к одному и тому же количеству исходных веществ, и, следовательно, соответствующие значения изменения Δ_rG_T^o стандартных энергий Гиббса реакций образования соединений из оксидов будут сопоставимыми. К сожалению, это утверждение ошибочно. Например, при расчёте изменений стандартной энергии Гиббса реакций взаимодействия оксида кальция с диоксидом кремния, взятых в соотноше-

нии 1:1, с образованием силикатов кальция различного состава, а именно



происходит автоматическое сокращение энергии Гиббса избытка диоксида кремния, и изменения стандартной энергии Гиббса характеризуют реакции



которые относятся к разным количествам веществ; поэтому сравнивать значения изменений энергии Гиббса между собой и делать выводы о предпочтении какой-либо реакции не имеет смысла.

Если проводить расчёт термодинамических характеристик системы CaO – SiO₂ на один моль оксидов [7], то сумма молей атомов катионов в соединениях всегда равна 1, а число молей атомов кислорода уменьшается от 1,5 для Ca_{0,500}Si_{0,500}O_{1,50} до 1,33 для Ca_{0,333}Si_{0,667}O_{1,33}. Таким образом, и в этом случае составы соединений содержат разное количество молей атомов; следовательно, сравнивать значения термодинамических характеристик между собой не вполне корректно.

Как известно [8, 9], энергия Гиббса – экстенсивная термодинамическая характеристика, её величина пропорциональна массе исследуемой системы. Поэтому принцип расчёта изменения энергии Гиббса по составам, приводящий к величинам энергии Гиббса, относящимся к разным массам продуктов реакции, не позволяет сделать вывод о предпочтительности того или иного химического процесса.

Таблица 1

Зависимости от температуры стандартных энергий Гиббса образования соединений из простых веществ в системе CaO – SiO₂

Table 1

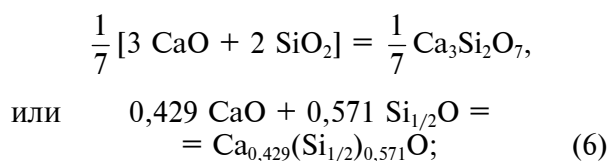
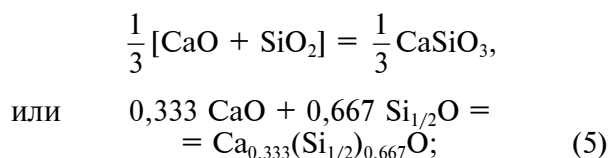
Dependences of standard Gibbs energies for the formation of compounds from simple substances in the CaO – SiO₂ system on the temperature

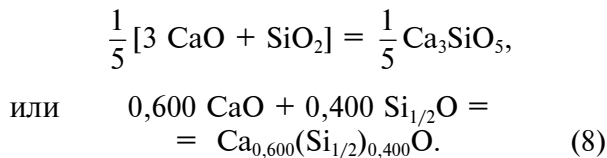
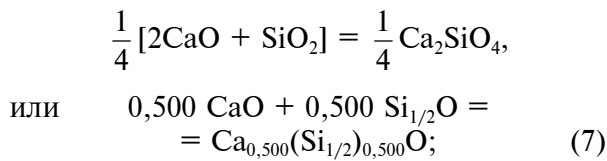
Соединение	$\Delta_f G_T^\circ = f(T), \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	Температурный интервал, К
CaO	$\Delta_f G_T^\circ = 0,1086T - 636,55R^2 = 0,9995$	298,15–1800
SiO ₂	$\Delta_f G_T^\circ = 0,1764T - 907,55R^2 = 0,9999$	298,15–1800
CaSiO ₃	$\Delta_f G_T^\circ = 0,2856T - 1634,5R^2 = 0,9999$	298,15–1800
Ca ₃ Si ₂ O ₇	$\Delta_f G_T^\circ = 0,6679T - 3947,1R^2 = 1$	298,15–1400
Ca ₂ SiO ₄	$\Delta_f G_T^\circ = 0,3894T - 2314,4R^2 = 1$	298,15–1800
Ca ₃ SiO ₅	$\Delta_f G_T^\circ = 0,4866T - 2932,6R^2 = 0,9999$	298,15–1800

При изучении фазовых равновесий в системах, образованных оксидами кремния, бора, фосфора, германия и мышьяка, было предложено [10] записывать составы оксидов на один моль атомов кислорода, например вместо SiO₂ записывать Si_{1/2}O, вместо В₂O₃ – В_{2/3}O. Такая запись составов превращает тройную систему CaO–SiO₂ в квазибинарную CaO–Si_{1/2}O, поскольку при изменении соотношения Ca – Si_{1/2} содержание кислорода в системе остаётся постоянным.

В работе приведены результаты расчёта термодинамических характеристик квазибинарной системы CaO – Si_{1/2}O в твёрдом состоянии при записи составов оксидов и соединений на один моль атомов кислорода в интервале температур 298,15 ≤ T ≤ 1800 К. При расчёте использовали данные справочника [4], в котором термодинамические характеристики соединения Ca₃Si₂O₇ приведены только до температуры 1400 К. Значения стандартной энергии Гиббса образования соединения из простых веществ $\Delta_f G_T^\circ = f(T)$, полученные в результате математической обработки данных справочника [4] приведены в табл. 1.

Изменение $\Delta_f G_T^\circ$ стандартной энергии Гиббса образования соединения связано с изменениями стандартных энтальпии и энтропии – $\Delta_f H_T^\circ$ и $\Delta_f S_T^\circ$ – уравнением [11]: $\Delta_f G_T^\circ = \Delta_f H_T^\circ - T\Delta_f S_T^\circ$. Поэтому коэффициенты уравнений $\Delta G_T^\circ = f(T)$ являются соответственно изменениями стандартных энтальпии ($\Delta_f H_T^\circ$) и энтропии ($\Delta_f S_T^\circ$) при образовании соединений из простых веществ. Реакции образования соединений при взаимодействии оксидов кальция и кремния в случае записи составов оксидов и соединений на один моль атомов кислорода могут быть представлены следующим образом:





Термодинамические характеристики реакций (5)–(8), рассчитанные на основании данных табл. 1, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимости от температуры термодинамических характеристик реакций (5)–(8)

Table 2

Dependence of thermodynamic characteristics reactions (5)–(8) on the temperature

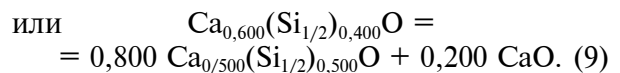
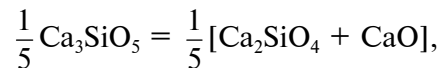
Реакция	$\Delta_r G_T^\circ = f(T), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_r G_T^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	
		500 К	1000 К
(5)	$\Delta_r G_T^\circ = 0,0002T - 30,13$	-30,0	-29,9
(6)	$\Delta_r G_T^\circ = -0,00153T - 31,76$	-32,5	-33,3
(7)	$\Delta_r G_T^\circ = -0,00105T - 33,44$	-34,0	-34,5
(8)	$\Delta_r G_T^\circ = -0,00312T - 23,08$	-24,6	-26,2

Согласно Кубашевскому и Эвансу [12], можно ожидать, что соединение с более высокой температурой плавления будет иметь и более высокую энтальпию образования на один грамм-атом или на моль атомов. Аналогичная зависимость характерна и для энергии Гиббса образования соединений [13, 14].

Как видно из табл. 2, изменения стандартной энергии Гиббса и энтальпии образования соединения $\text{Ca}_{0,500}(\text{Si}_{1/2})_{0,500}\text{O}$ из оксидов максимальны по модулю по сравнению с изменениями термодинамических характеристик других соединений. Соединение $\text{Ca}_{0,500}(\text{Si}_{1/2})_{0,500}\text{O}$ имеет наиболее высокую температуру плавления – 2403 К, следовательно, выполняется корреляция, на которую указывали Кубашевский и Эванс [12].

Поскольку соединения в системе $\text{CaO} - \text{Si}_{1/2}\text{O}$ характеризуются узкой зоной гомогенности и не образуют между собой твёрдых растворов, то в двухфазных областях системы интегральные термодинамические характеристики системы линейно зависят от эквивалентной доли ($\text{Si}_{1/2}$).

Как было указано выше, температура нижней границы существования Ca_3SiO_5 точно не определена и лежит в пределах 1400–1670 К. При этой температуре происходит разложение трехкальциевого силиката в твёрдом состоянии по реакции



Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса реакции (9) от температуры может быть описана уравнением

$$\Delta_r G_T^\circ = -0,00228T - 3,67.$$

Поскольку в реакции (9) участвуют только чистые вещества, то изменение $\Delta_r G_T^\circ$ стандартной энергии Гиббса реакции (9) равно изменению энергии Гиббса $\Delta_r G_T$ [14], что позволяет по данным табл. 1 рассчитать температуру равновесного состояния реакции (9), т. е. минимальную температуру устойчивого состояния соединения $\text{Ca}_{0,600}(\text{Si}_{1/2})_{0,400}\text{O}$ которая оказалась равной 1610 К.

Выводы

Запись составов оксидов, соединений и реакций на один моль атомов кислорода позволяет получить значения термодинамических характеристик соединений, которые могут быть сравнены между собой, поскольку сумма эквивалентных долей Ca и $\text{Si}_{1/2}$ в соединениях всегда равна 1, а количество кислорода постоянно. В системе $\text{CaO} - \text{Si}_{1/2}\text{O}$ максимальные изменения энергии Гиббса и энтальпии приходятся на состав наиболее прочного соединения – $\text{Ca}_{0,500}(\text{Si}_{1/2})_{0,500}\text{O}$ (температура плавления 2403 К). Минимальная температура устойчивого состояния соединения $\text{Ca}_{0,600}(\text{Si}_{1/2})_{0,400}\text{O}$, рассчитанная на основании термодинамических данных, оказалась равной 1610 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.** Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 1. Двойные системы. 2-е изд., доп. Л.: Наука, 1969. 823 с.
2. **Бережной А.С.** Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
3. Атлас шлаков / Пер. с нем. Под ред. И.С. Куликова. М.: Metallurgiya, 1985. 208 с.
4. **Robie A., Hemingway B.S.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 paskals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geological survey. Bul. 2131. United States government printing office. Washington, 1995. 461 p.
5. **Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П.** Термодинамика силикатов. / Под ред. О.П. Мchedlova-Петросяна. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.
6. **Куколев Г.В.** Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. 464 с.
7. **Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А.** Силикатные расплавы / Отв. ред. С.Л. Вотяков. М.: Наука, 2005. 357 с.
8. **Воронин Г.Ф.** Основы термодинамики. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 192 с.
9. **Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю.** Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов / Федеральное агентство по образованию, Санкт-Петербургский гос. политехнический ун-т. СПб, 2006. 363 с.
10. **Baret G., Madar R., Bernard C.** Silica-Based Oxide Systems I. Experimental and Calculated Phase Equilibria in Silicon, Boron, Phosphorus, Germanium, and Arsenic Oxide Mixtures // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. № 9. P. 2830–2835.
11. **Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г.** Физическая химия. Термодинамика химических реакций. 2-е изд., испр. СПб.: Изд-во «Лань», 2015. 112 с.
12. **Кубашевский О., Эванс Э.** Термохимия в металлургии / Пер. с англ. Под ред. А.Ф. Капустинского. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954. 422 с.
13. **Морачевский А.Г., Демидов А.И.** Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb) / Под ред. А.А. Поповича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 151 с.
14. **Соколов Ю.А., Кондратьев С.Ю., Лукьянов А.А.** Получение изделий из композиционных материалов методом электронно-лучевого синтеза и исследование их свойств // Заготовительные производства в машиностроении. 2015. № 2. С. 35–41.
15. **Кубо Р.** Термодинамика / Пер. англ. Под ред. Д.И. Зубарева и Н.М. Плакиды. М.: Мир, 1970. 304 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ДЕМИДОВ Александр Иванович – доктор химических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого
E-mail: demidov1902@gmail.com

Дата поступления статьи в редакцию: 20.05.2018

REFERENCES

- [1] **Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N.**, Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem: Spravochnik. Vyp. 1. Dvoynnye sistemy. 2-ye izd., dop. L.: Nauka, 1969. 823 s. (rus.)
- [2] **Berezhnoy A.S.**, Mnogokomponentnyye sistemy okislov. Kiyev: Naukova dumka, 1970. 544 s. (rus.)
- [3] Atlas shlakov / Per. s nem. Pod red. I.S. Kulikova. M.: Metallurgiya, 1985. 208 s. (rus.)
- [4] **Robie A., Hemingway B.S.**, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 paskals) pressure and at higher temperatures, *U.S. Geological survey. Bul. 2131. United States government printing office. Washington, 1995. 461 p.*
- [5] **Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P.**, Termodinamika silikatov. / Pod red. O.P. Mchedlova-Petrosyana. 4-ye izd., pererab. i dop. M.: Stroyizdat, 1986. 408 s. (rus.)
- [6] **Kukolev G.V.**, Khimiya kremniya i fizicheskaya khimiya silikatov. M.: Vysshaya shkola, 1966. 464 s. (rus.)
- [7] **Anfilogov V.N., Bykov V.N., Osipov A.A.**, Silikatnyye rasplavy / Otv. red. S.L. Votyakov. M.: Nauka, 2005. 357 s. (rus.)

- [8] **Voronin G.F.**, Osnovy termodinamiki. M.: Izd-vo Mosk. un-ta, 1987. 192 s. (rus.)
- [9] **Kolbasnikov N.G., Kondratyev S.Yu.**, Struktura. Entropiya. Fazovyye prevrashcheniya i svoystva metallov / Federalnoye agentstvo po obrazovaniyu, Sankt-Peterburgskiy gos. politekhnicheskii un-t. SPb., 2006. 363 s. (rus.)
- [10] **Baret G., Madar R., Bernard C.**, Silica-Based Oxide Systems I. Experimental and Calculated Phase Equilibria in Silicon, Boron, Phosphorus, Germanium, and Arsenic Oxide Mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. No 9. P. 2830–2835. (rus.)
- [11] **Morachevskiy A.G., Firsova Ye.G.**, Fizicheskaya khimiya. Termodinamika khimicheskikh reaktsiy. 2-ye izd., ispr. SPb.: Izd-vo «Lan», 2015. 112 s.
- [12] **Kubashevskiy O., Evans E.**, Termokhimiya v metallurgii / Per. s angl. Pod red. A.F. Kapustinskogo. M.: Izd-vo inostr. lit-ry, 1954. 422 s. (rus.)
- [13] **Morachevskiy A.G., Demidov A.I.**, Termodinamika splavov litiya s elementami podgruppy ugleroda (S, Si, Ge, Sn, Pb) / Pod red. A.A. Popovicha. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2016. 151 s. (rus.)
- [14] **Sokolov Yu.A., Kondratyev S.Yu., Lukyanov A.A.**, Polucheniye izdeliy iz kompozitsionnykh materialov metodom elektronno-luchevogo sinteza i issledovaniye ikh svoystv, *Zagotovitelnyye proizvodstva v mashinostroyenii*. 2015. № 2. S. 35–41. (rus.)
- [15] **Kubo R.**, Termodinamika / Per. s angl. Pod red. D.I. Zubareva i N.M. Plakidy. M.: Mir, 1970. 304 s. (rus.)

THE AUTHORS

DEMIDOV Aleksandr I. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*
E-mail: demidov1902@gmail.com

Received: 20.05.2018