

Об учете неидеальности образования твердых растворов силикатов и алюмосиликатов

И. Л. Ходаковский^{1,2}, И. В. Мухина¹

¹Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Дубна

²Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского, Москва

igor-kho@yandex.ru, musha08@mail.ru, тел.: 8 (496) 219 0747

Ключевые слова: термодинамика, твердые растворы, энтропия смешения, силикаты, алюмосиликаты.

Ссылка: Ходаковский, И. Л., И. В. Мухина (2011), Об учете неидеальности образования твердых растворов силикатов и алюмосиликатов, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6096, doi:10.2205/2011NZ000226.

Создание базы данных по твердым растворам представляет большой интерес, поскольку твердые растворы, характеризующиеся переменным химическим составом, широко распространены не только в природных минеральных ассоциациях, но и часто образуются в разнообразных технологических системах. Для оценки состава фаз многих химических систем в широких интервалах температур и давлений необходимо знание термодинамических свойств разнообразных твердых растворов. При этом важно выявить взаимосвязь микроскопической картины межатомных взаимодействий с макроскопическими термодинамическими характеристиками конечных членов ряда [Навротски, 1992, Авченко и др., 2009].

Вклад $\Delta G_{\text{mix}}^{\circ}$ состоит из двух частей – энтальпийного и энтропийного членов [Урусов, 1987]:

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\circ} = \Delta H_{\text{mix}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{mix}}^{\circ} \quad (1), \text{ причем } \Delta S_{\text{mix}}^{\circ} = \Delta S_{\text{id}}^{\circ} + \Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}} \quad (2),$$

где $\Delta S_{\text{id}}^{\circ}$ – энтропия смешения идеальных растворов и $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$ – колебательный вклад, возникающий из-за неаддитивности теплоемкости твердого раствора.

$$\Delta S_{\text{id}}^{\circ} = -R[x \cdot \ln x + (1-x) \cdot \ln(1-x)] \quad (3).$$

В литературе надежные значения $\Delta H_{\text{mix}}^{\circ}$ были определены калориметрическими методами для многих твердых растворов силикатов и алюмосиликатов, в то время как значения $\Delta S_{\text{mix}}^{\circ}$, определенные классическим методом низкотемпературной адиабатической калориметрии, до недавнего времени лишь ограничивались результатами изучения бинарных твердых растворов. Были определены $\Delta S_{\text{mix}}^{\circ}$ гранатов серии пироп-гроссуляр $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [Haselton, Westrum, 1980], неупорядоченных полевых шпатов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 (анальбит-санидин) [Haselton, et al., 1983], скаполитов [Komada, et al., 1996] и показано, что для высокотемпературных полевых шпатов существуют положительные избыточные теплоемкости смешения при температурах ниже 300 К, что приводит к избыточной колебательной энтропии ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$) около 3 Дж/моль·К при 298.15 К.

Создание релаксационного калориметра (измерительная система физических свойств Quantum Design) позволило проводить измерения низкотемпературной теплоемкости на миллиграммовых количествах образцов материалов. Сопоставление результатов измерений теплоемкости одного и того же образца гематита (Fe_2O_3), выполненных этим и классическим методами [Shi, et al., 2010] показало, что погрешность измерений теплоемкости образцов в миллиграммовых количествах составляет $\pm 1\%$.

Недавно методом релаксационной калориметрии измерены низкотемпературные теплоемкости для пар: пироп-гроссуляр [Dachs, Geiger, 2006], форстерит-фаялит [Dachs, et al., 2007], анальбит-анортит [Benisek, et al., 2009], анортит-санидин [Benisek, et al., 2010], CaTs-диопсид [Benisek, et al., 2007] и по этим данным в работе [Benisek, Dachs, 2011] сделаны оценки $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$.

Бенисек и Дач [Benisek, Dachs, 2011] выявили, взаимосвязь избыточной колебательной энтропии ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$) для изученных силикатных и алюмосиликатных твердых растворов с разностями молярных объемов (ΔV_i) и сжимаемостей (Δk_i) конечных членов твердых растворов. В таблице 1 представлены значения молярных объемов, модулей сжатия и колебательной энтропии для вышеупомянутых рядов твердых растворов.

Эмпирическое соотношение между $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$, ΔV_i и Δk_i , было откалибровано для шести силикатных и алюмосиликатных твердых растворов. При этом, знак для Δk_i выбирается положительным, если конечный член с большим объемом имеет больший объемный модуль.

Отрицательные значения возникают, если конечный член раствора с большим объемом имеет меньшую сжимаемость.

В работе [Benisek, Dachs, 2011] получено уравнение:

$$\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}} = (\Delta V_i + m\Delta k_i) \cdot f \quad (4),$$

где $m = 0.0246$ и $f = 2.926$.

Уравнение (4) можно упростить, фиксируя коэффициент $f = 3$ (точно). В результате имеем линейную зависимость $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$ от Δk_i :

$$\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}} - 3\Delta V_i = 3m\Delta k_i \quad (5).$$

Используя экспериментально определенные термодинамические характеристики для твердых растворов, приведенных в работе [Benisek, Dachs, 2011] и фиксируя $\Delta S_i - 3\Delta V_i = 0$ при $\Delta k_i = 0$, находим численное значение эмпирического коэффициента m в уравнении (5) и его погрешность: $m = 0.0228 \pm 0.003$.

В таблице 1 представлены значения мольных объемов и модулей сжатия для вышеупомянутых пар твердых растворов. В последних трех столбцах таблицы показаны значения $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$, полученные из экспериментальных данных авторами статьи, и рассчитанные по уравнениям 4 и 5 соответственно.

Таблица 1. Мольный объем (V), модуль сжатия (k), их различия между конечными членами (ΔV_i и Δk_i), и максимальные избыточные колебательной энтропии ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$) для силикатных и алюмосиликатных твердых растворов

Название	V, Дж/бар	k, ГПа	ΔV_i , Дж/бар	Δk_i , ГПа	$\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$, Дж/моль·К		
					$\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$ (эксп.)	$\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$ (ур-е 4)	$\Delta S_{\text{vib}}^{\text{ex}}$ (ур-е 5)
Анальбит – NaAlSi ₃ O ₈	10.06	52	0.85	6	2.6	2.9	2.9 ₉
Санидин – KAlSi ₃ O ₈	10.91	58					
Пироп – Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	11.32	171	0.403	-1	1	1.1	1.1 ₄
Гроссуляр – Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	12.53	170					
Форстерит – Mg ₂ SiO ₄	4.365	128	0.133	-6	0	0	-0.0 ₄
Фаялит – Fe ₂ SiO ₄	4.631	122					
Анальбит – NaAlSi ₃ O ₈	10.06	52	0.03	29	2.6	2.2	2.5 ₁
Анортит – CaAl ₂ Si ₂ O ₈	10.09	81					
Анортит – CaAl ₂ Si ₂ O ₈	10.09	81	0.82	-23	1	0.7	0.76 ₃
Санидин – KAlSi ₃ O ₈	10.91	58					
CaTs – CaAlAlSiO ₆	6.37	127	0.25	-13	0	-0.2	-0.2 ₁
Диопсид – CaMgSi ₂ O ₆	6.62	114					

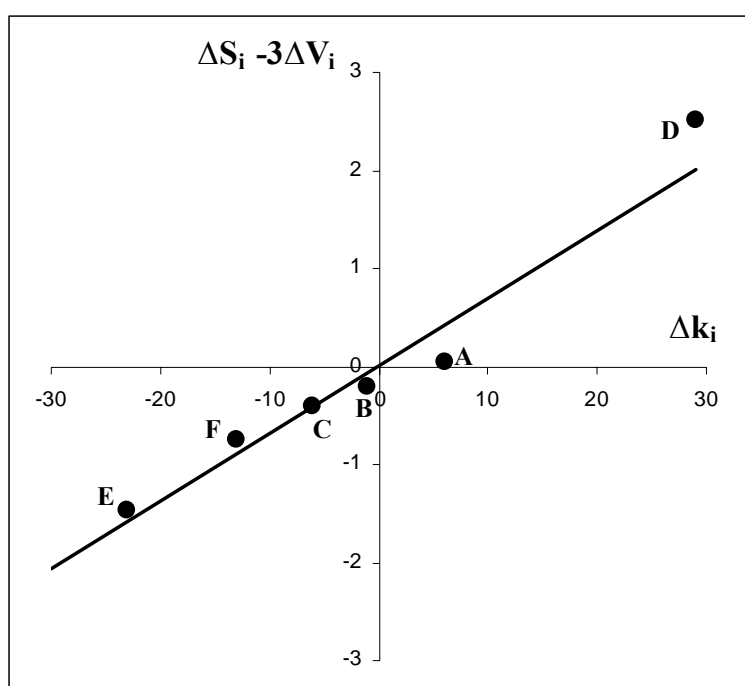


Рис. 1. Взаимосвязь параметров смешения твердых растворов для пар: А – анальбит-санидин; В – пироп-гроссуляр; С – форстерит-фаялит; D – анальбит-анортит, E – анортит-санидин, F – CaTs-диопсид.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-05-01034-а).

Литература

- Авченко, О. В., К. В. Чудненко, И. А. Александров, (2009), *Основы физико-химического моделирования минеральных систем*, Изд. Наука, сс. 35–78.
- Навротски, А. (1992), Модели кристаллических растворов. *Термодинамическое моделирование в геологии*. Изд. «Мир», сс. 49–81.
- Урусов, В. С. (1987), *Теоретическая кристаллохимия*, Изд. МГУ, 275 с.
- Benisek, A., E. Dachs, H. Kroll (2009), Excess heat capacity and entropy of mixing in the plagioclase solid solution, *Amer. Mineral.*, vol. 94, N 8-9, 1153–1161.
- Benisek, A., E. Dachs (2011), On the nature of the excess heat capacity of mixing, *Phys. Chem. Minerals*, vol. 38, N 3, pp. 185–191.
- Benisek, A., E. Dachs, H. Kroll (2010), Excess heat capacity and entropy of mixing in the high-structural state (K, Ca)-feldspar binary, *Phys. Chem. Minerals*, vol. 37, pp. 209–218.
- Benisek, A., E. Dachs, L. Cemic (2007), Thermodynamic mixing behavior of synthetic Ca-Tschermak-diopside pyroxene solid solutions: I. Volume and heat capacity of mixing, *Phys. Chem. Minerals*, vol. 34, 733–746.
- Dachs, E., C. A. Geiger (2006), Heat capacities and entropies of pyropegrossular ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}-Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) garnet solid solutions: a low-temperature calorimetric and a thermodynamic investigation, *Amer. Mineral.*, vol. 91, N 5-6, pp. 894–906.
- Dachs, E., C. A. Geiger, V. von Seckendorff, M. Grodzicki (2007), A low temperature calorimetric study of synthetic (forsterite plus fayalite) ($Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$) solid solutions: an analysis of vibrational, magnetic, and electronic contributions to the molar heat capacity and entropy of mixing, *J. Chem. Thermodyn.*, vol 39, pp. 906–933.
- Haselton, H. T. Jr., E. F. Jr. Westrum (1980), Low-temperature heat capacities of synthetic pyrope, grossular, and pyrope60grossular40, *Geochim Cosmochim Acta*, vol 44, N 5, pp. 701–709.
- Haselton, H. T. Jr., G. L. Hovis, B. S. Hemingway, R. A. Robie (1983), Calorimetric investigation of the excess entropy of mixing in analbite-sanidine solid solutions: lack of evidence for Na, K short-range order and implications for two-feldspar thermometry, *Amer. Mineral.*, vol. 86, N 3-4, pp. 398–413.
- Komada, N., D. P. Moecher, E. F. Westrum, B. S. Hemingway, M. Yu. Zolotov, Y. V. Semenov, I. L. Khodakovsky (1996), Thermodynamic properties of scapolites at temperatures ranging from 10 K to 1000 K, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 28, N 9, pp. 941–973.
- Shi, Q., C. L. Snow, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield (2010), Accurate heat capacity measurements on powdered samples using a Quantum Design physical property measurement system, *J. Chem. Thermodynam.*, vol. 42, N 9, pp. 1107–1115.