

研究论文

复杂含氧盐矿物热力学数据的简单估算方法

钱红亮¹, 刘 畅¹, 吉远辉¹, 姚文俊^{1,2}, 冯 新¹, 陆小华^{1,2}

(¹ 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009;

² 南京钛威科技有限公司, 江苏 南京 210032)

摘要: 提出了一种复杂含氧盐矿物的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓的简单估算方法, 并把复杂含氧盐矿物分为不含水复杂含氧盐矿物和含水复杂含氧盐矿物, 不含水复杂含氧盐矿物可以看作是酸性氧化物和碱性氧化物组成的物质, 其摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓都可以看作是酸性氧化物和碱性氧化物复合成的化合物摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓之和。含水复杂含氧盐矿物摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓是不含水部分和水的摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓贡献值之和。本文提出的方法计算步骤十分简单, 从相对误差来看, 本方法和其他方法相比精度较好, 可以计算包含本课题组长期研究的钛酸盐系列晶须的所有复杂含氧盐矿物的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓, 为热力学在钛酸盐系列晶须制备中的应用提供理论支持。

关键词: 复杂含氧盐矿物; 生成 Gibbs 自由能; 生成焓; 热力学数据; 物性估算

中图分类号: O 611

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 03-0544-07

Simple estimation method for thermodynamic data of complex oxysalt minerals

QIAN Hongliang¹, LIU Chang¹, JI Yuanhui¹, YAO Wenjun^{1,2}, FENG Xin¹, LU Xiaohua^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China; ² Nanjing Taiwei Technology Co., Ltd., Nanjing 210032, Jiangsu, China)

Abstract: A simple estimation method for molar Gibbs free energy and enthalpy of formation for complex oxysalt minerals is proposed. Complex oxysalt minerals are divided into complex oxysalt minerals with water and complex oxysalt minerals without water. Complex oxysalt minerals without water can be considered as the composite of acidic oxides and alkaline oxides, so their molar Gibbs free energy or molar enthalpy of formation can be calculated by the summation of molar Gibbs free energy or molar enthalpy of formation of the acidic oxides and alkaline oxides which are combined into the complex compounds. Molar Gibbs free energy or molar enthalpy of formation of complex oxysalt minerals with water is obtained by the summation of molar Gibbs free energy or molar enthalpy of formation of the part without water and water. The calculation method represented in this paper is very simple and convenient. By comparing the relative errors, the method is better than other methods. Moreover, it can be used to calculate molar Gibbs

2009-09-15 收到初稿, 2009-10-22 收到修改稿。

联系人: 陆小华。第一作者: 钱红亮 (1985—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20736002); 国家自然科学基金青年基金项目 (20706028); 国家科技支撑计划项目 (2006BAB09B02); 长江学者和创新团队发展计划项目 (IRT0732); 科技型中小企业技术创新基金项目 (08C26223201858); 科技人才创新创业资金项目 (200904008)。

Received date: 2009-09-15.

Corresponding author: Prof. LU Xiaohua, xhlu@njut.edu.cn

Foundation item: supported by Major Program of National Natural Science Foundation of China (20736002), the Program of National Natural Science Foundation for Young Scholar of China (20706028), the National Science and Technology Support Program (2006BAB09B02), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team (IRT0732), the Innovation Fund for Technology-based Firms (08C26223201858) and the Innovation and Venture Foundation for Scientists (200904008).

free energy and molar enthalpy of formation of all complex oxysalt minerals including a series of titanate whiskers that author's group has studied for many years. The thermodynamic data for the series of titanate whiskers provide necessary fundamentals to their preparation.

Key words: complex oxysalt minerals; Gibbs free energy of formation; enthalpy of formation; thermodynamic data; estimation

引言

复杂含氧盐矿物的热力学数据是材料、化学、矿物加工、地质等学科热力学理论分析的基础。在进行多元多相化学平衡计算时，其是进行相平衡、化学平衡和热平衡计算的基础，然而要获得复杂含氧盐矿物热力学数据的精确测量值，往往要付出高昂的代价，通过理论分析建立的物性估算方法，常可以节约大量的时间和资金，而且精度也令人满意。此外，当有些复杂含氧盐矿物物理化学性质不稳定时，其热力学数据是很难用实验方法测定的，此时估算是得到该热力学数据的唯一方法^[1]。

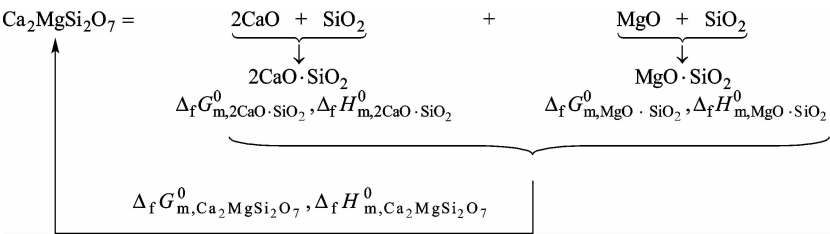
目前复杂含氧盐矿物热力学数据中的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓估算方法很多。Nriagu^[2]认为黏土矿是由金属氢氧化物与硅酸 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 聚合而成，并以此为基础计算了黏土矿的热力学数据；Chen^[3]提出一种估算硅酸盐矿物摩尔生成 Gibbs 自由能的方法；Tardy 等^[4]提出了一种估算层状硅酸盐摩尔生成 Gibbs 自由能的方法，原理是将层状硅酸盐的摩尔生成自由能看作构成层状硅酸盐各氧化物和氢氧化物组分的自由能之和。以上这些经验方法，有的由于计算方法较复杂，有的因应用范围较狭窄，效果都不是很令人满意。温元凯等^[5-6]基于离子极化理论，将复杂硅酸盐矿物看作各种酸性氧化物和碱性氧化物的复合物，复杂硅酸盐矿物标准摩尔生成 Gibbs 自由能可以看作是组成氧化物标准摩尔生成 Gibbs 自由能和氧化物间的标准摩尔反应 Gibbs 自由能之和，并将其推广到标准摩尔生成焓的估算，但是估算公式含有带经验的参数；李小斌等^[7]在温元凯等方法的基础上，通过用实验数据计算得到氧化物间的标准摩尔反应 Gibbs 自由能代替估算的方法，使估算方法不带有经验的参数，并推广到计算任何温度下的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓，但是计算方法复杂且只讨论了复杂硅酸盐矿物的估算，而且对于含水复杂硅酸盐矿物，其估算相对误差较大，一般

都在 1% 以上；史建公等^[8]把温元凯等提出并由李小斌等改进的方法应用到分子筛的摩尔生成 Gibbs 自由能估算中，取得了很满意的效果；李小斌等^[9]又提出组成相似的复杂无机化合物热力学数据与其组成存在明显的线性关系，根据这种线性关系可推算出其他复杂无机化合物的热力学函数值；张衡中^[10]将复合氧化物看作由构成它的简单氧化物形成的固态正规溶液，由此推导了二元复合氧化物的标准摩尔生成焓估算公式并推广到三元复合氧化物；赵沛等^[11]在张衡中工作的基础上，认为张衡中的估算标准摩尔生成焓方法在建立模型时所用复合氧化物的数据较少，该模型的精度难以保证，于是他们用已知的 207 个二元复合氧化物重新回归得到了估算二元复合氧化物的双参数模型，包括线性双参数模型和对数双参数模型，用此模型可估算由 CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 等 32 个简单氧化物之间形成的二元复合氧化物的标准摩尔生成焓并推广到三元复合氧化物，结果表明对三元复合氧化物也是合适的，但不能计算含水含氧盐矿物；van Hinsberg 等^[12-13]认为硅酸盐矿物的热力学性质与组成多面体的性质呈线性关系并由此提出估算硅酸盐矿物的标准摩尔生成焓的方法。本文在文献^[5-7]的基础上，首先把对氧化物间的摩尔反应 Gibbs 自由能 $\Delta_r G_m$ 和摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ 的估算发展到直接对各种酸性氧化物和碱性氧化物复合物的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓的计算，简化了计算步骤；然后针对含水复杂硅酸盐矿物估算相对误差较大的问题提出了含水复杂硅酸盐矿物中的水不能简单地用液态或气态的水实验数据代入，而是应该代入其贡献值；最后，把从复杂硅酸盐矿物中得到的估算方法推广到估算复杂硅酸盐矿物以外包含本课题组长期研究的钛酸盐系列晶须的其他复杂含氧盐矿物的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓。

1 估算方法

温元凯等^[5-6]基于离子极化理论，将复杂硅酸

盐矿物看作各种酸性氧化物和碱性氧化物的复合物。复合时碱性最强的氧化物首先和酸性最强的氧化物反应，然后再和酸性次强的氧化物化合。张衡中^[10]认为构成三元复合氧化物的各个氧化物之间符合正规溶液模型。马鸿文等^[14]指出理想溶液近似和正规溶液近似是材料科学研究中常用的热力学模型。为此，本文认为复杂硅酸盐矿物分为两种情况：不含水复杂硅酸盐矿物和含水复杂硅酸盐矿物，不含水复杂硅酸盐矿物可以拆分为各种酸性氧化物和碱性氧化物复合形成的几个部分，且认为这几个部分的热力学性质之间符合理想溶液模型。即



按照上面阐述的思想，得到

$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7}^0 = \Delta_f G_{\text{m}, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^0 + \Delta_f G_{\text{m}, \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2}^0$$
$$\Delta_f H_{\text{m}, \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7}^0 = \Delta_f H_{\text{m}, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^0 + \Delta_f H_{\text{m}, \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2}^0$$

由文献 [15] 得

$$\Delta_f G_{\text{m}, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^0 = -2351.230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2}^0 = -1569.122 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H_{\text{m}, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^0 = -2315.216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H_{\text{m}, \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2}^0 = -1548.917 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7}^0 = \Delta_f G_{\text{m}, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^0 + \Delta_f G_{\text{m}, \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2}^0 = -3920.352 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H_{\text{m}, \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7}^0 = \Delta_f H_{\text{m}, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^0 + \Delta_f H_{\text{m}, \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2}^0 = -3864.133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而实验值

$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7}^0 = -3939.564 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H_{\text{m}, \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7}^0 = -3877.191 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

相对误差分别为 0.488% 和 0.377%，符合得很好。不同温度下的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓的计算方法和标准情况下的计算方法一致，区别在于代入的数据是对应温度下的，而非标准态的。不同温度下 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓的估算的相对误差值如表 1。表中的 Error 1 和 Error 2 分别表示摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓的相对误差，后面表中 Error 1 和 Error 2 的含义同样如此。

复杂硅酸盐矿物的摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓可看成由各氧化物复合形成的物质的摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓之和。含水复杂硅酸盐矿物摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓认为是不含水复杂硅酸盐矿物摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓和水的摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓贡献值之和。不含水复杂硅酸盐矿物是含水复杂硅酸盐矿物的特例。

1.1 不含水复杂硅酸盐矿物

以镁黄长石 ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) 为例进行计算

表 1 不同温度下 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓的估算的相对误差值

Table 1 Relative errors of estimation of molar Gibbs free energy and enthalpy of formation of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ at different temperatures

T/K	Error 1/%	Error 2/%
298.15	-0.488	-0.337
300	-0.489	-0.337
400	-0.539	-0.327
500	-0.592	-0.318
600	-0.644	-0.313
700	-0.695	-0.315
800	-0.745	-0.326
900	-0.790	-0.346
1000	-0.831	-0.391
1100	-0.868	-0.418

1.2 含水复杂硅酸盐矿物

含水复杂硅酸盐矿物热力学数据的计算方法是将该矿物拆分为不含水部分和水两个部分，不含水部分计算方法与 1.1 节中介绍的方法相同。因此，要计算含水复杂硅酸盐矿物的热力学数据，关键在于计算水的热力学数据。李小斌等^[7]认为 H_2O 在温度低于 373 K 时取液态时的数据，高于或等于 373 K 时取气态水的的数据。用这种方法处理带来的结果是其水合盐复杂硅酸盐矿物的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓的相对误差与不含水复杂硅酸盐矿物的相比高达 1% 以上。本文假设水对各个水合盐复杂硅酸盐矿物中的摩尔生成 Gibbs 自由能和

摩尔生成焓的贡献值相同。对文献[15]中的水合盐进行回归计算，这些水合盐复杂硅酸盐矿物的特征是其不含水的部分热力学数据已知，这样就能避免因估算不含水部分的热力学数据存在误差而导致水的贡献值的回归有很大误差。本文发现，对于 373 K 以下 H₂O 取回归的贡献值相对误差几乎小于 1%，效果令人满意；而对于 373 K 以上 H₂O 用回归值代入，误差较大，不如直接代入气态水的热力学数据进行计算。不同温度时水的摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓的贡献值如表 2 所示。

表 2 含水复杂硅酸盐矿物中水在不同温度下的贡献值
Table 2 Contribution data of complex silicate minerals with water at different temperatures

T/K	$\Delta_f G_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
298.15	-315.429	-304.109
300	-315.924	-304.028
400	-317.939	-238.375
500	-338.230	-234.092
600	-359.230	-231.326
700	-380.838	-227.635
800	-402.982	-223.825

2 估算结果

按照 1.1 节的方法估算了标准状态下不含水复

杂硅酸盐矿物摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓，并和文献 [5-6] 方法的结果相比较，由于不含水复杂硅酸盐矿物很多，故本文选取了不同拆分情况的不含水复杂硅酸盐矿物，如表 3 所示。

按照 1.2 节的方法估算了标准状态下含水复杂硅酸盐矿物摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓，并和文献 [5-6]、文献 [7] 的方法比较，由于含水复杂硅酸盐矿物很多，故本文选取含水量不同、含水性质的含水复杂硅酸盐矿物进行比较，如表 4 所示。从表 3、表 4 可以看出，本文提出的方法对于硅酸盐矿物估算结果很好，且相对误差几乎在 1% 以下。

3 拓展和应用

目前对硅酸盐矿物热力学数据的估算研究较多，而对非硅酸盐的其他含氧盐矿物的研究较少。本文在 1.1 节和 1.2 节方法的基础上，将硅酸盐矿物热力学数据的估算方法拓展到非硅酸盐的复杂含氧盐矿物热力学数据的估算中。本课题组对钛酸盐系列晶须进行了长期的研究，并试图将热力学分析应用到钛酸盐晶须的制备中去^[16]，但由于缺乏钛酸盐晶须的热力学数据，热力学在钛酸盐晶须制备中的应用举步维艰。为此，本文对钛酸盐晶须的热力学数据进行了估算，以为热力学在钛酸盐晶须制备中的应用提供理论基础。

表 3 不含水复杂硅酸盐矿物标准摩尔生成 Gibbs 自由能和标准摩尔生成焓估算结果

Table 3 Estimated data of standard molar Gibbs free energy and enthalpy of formation of complex silicate minerals without water

Substance	$\Delta_f G_{m,R}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{m,R}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref. [5-6]		This paper	
			Error 1/%	Error 2/%	Error 1/%	Error 2/%
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	-3939.564	-3877.191	0.729	1.336	0.488	0.337
CaTiSiO ₄	-2641.576	-2603.029	1.050	1.021	0.851	0.896
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-4287.314	-4227.899	0.318	0.412	0.203	-0.027
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	-4643.702	-4567.702	0.807	1.077	0.513	-0.431

表 4 含水复杂硅酸盐矿物标准摩尔生成 Gibbs 自由能和标准摩尔生成焓估算结果

Table 4 Estimated data of standard molar Gibbs free energy and enthalpy of formation of complex silicate minerals with water

Substance	$\Delta_f G_{m,R}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{m,R}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref. [5-6]		Ref. [7]		This paper	
			Error 1/%	Error 2/%	Error 1/%	Error 2/%	Error 1/%	Error 2/%
KAl ₃ Si ₃ O ₁₁ · H ₂ O	-6075.723	-5984.400	2.169	1.981	1.670	1.789	1.527	1.481
Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₃ · H ₂ O	-12523.654	-12360.000	-0.824	-0.588	-0.904	-0.596	-0.972	-0.717
Mg ₃ Si ₂ O ₅ · (OH) ₄	-4431.577	-4365.598	0.959	1.714	0.996	1.569	0.599	0.732
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ · 2H ₂ O	-4929.367	-4920.384	0.887	1.363	0.778	1.399	0.227	0.471
Ca ₂ Si ₃ O ₈ · 2.5H ₂ O	-5001.344	-4858.498	0.867	1.334	0.739	1.259	0.302	0.461
Mg ₃ Si ₂ O ₇ · 2H ₂ O	-4431.577	-4365.598	0.959	1.599	0.996	1.323	0.602	0.486

表 5 非硅酸盐矿物的复杂含氧盐矿物标准摩尔生成 Gibbs 自由能和标准摩尔生成焓估算结果

Table 5 Estimated results of standard molar Gibbs free energy and enthalpy of formation of complex oxysalt minerals except silicate minerals

Substance	$\Delta_f G_{m,R}^0$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G_{m,C}^0$ /kJ · mol ⁻¹	Error 1 / %	$\Delta_f H_{m,R}^0$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f H_{m,C}^0$ /kJ · mol ⁻¹	Error 2 / %
KAl(SO ₄) ₂ = 0. 5K ₂ SO ₄ + 0. 5Al ₂ (SO ₄) ₃	-2531. 202	-2501. 117	1. 189	-2470. 200	-2439. 272	1. 252
CaO · MgO · (CO ₂) ₂ = CaCO ₃ + MgCO ₃	-2372. 585	-2350. 007	0. 951	-2326. 304	-2302. 924	1. 005
Na ₂ O · 2TiO ₂ = Na ₂ O · TiO ₂ + TiO ₂	-2591. 510	-2547. 629	1. 693	-2539. 688	-2496. 383	1. 705
Na ₂ O · 3TiO ₂ = Na ₂ O · TiO ₂ + 2TiO ₂	-3549. 700	-3507. 370	1. 192	-3479. 958	-3441. 130	1. 116
4Na ₂ O · 5TiO ₂ = 4Na ₂ O · TiO ₂ + 4TiO ₂	-7484. 170	-7311. 290	2. 310	-7322. 000	-7151. 291	2. 331
Na ₂ O · 6TiO ₂ = Na ₂ O · TiO ₂ + 5TiO ₂	-6398. 530 ^[17]	-6386. 595	0. 187	-6277. 900 ^[17]	-6275. 371	0. 040
K ₂ O · 2TiO ₂ = K ₂ O · TiO ₂ + TiO ₂		-2639. 639			-2553. 913	
K ₂ O · 4TiO ₂ = K ₂ O · TiO ₂ + 3TiO ₂		-4559. 122			-4443. 407	
K ₂ O · 6TiO ₂ = K ₂ O · TiO ₂ + 5TiO ₂		-6478. 605			-6332. 901	
NaFeTiO ₄ = 0. 5Na ₂ O · TiO ₂ + 0. 5Fe ₂ O ₃ · TiO ₂		-1694. 028			-1652. 575	
K _{0.8} Mg _{0.4} Ti _{1.6} O ₄ = 0. 4K ₂ O · TiO ₂ + 0. 4MgO · TiO ₂ + 0. 8TiO ₂		-2077. 666			-2028. 487	

本文主要以钛酸盐为例，其计算方法和复杂硅酸盐矿物一样，其标准摩尔生成 Gibbs 自由能和标准摩尔生成焓的估算结果如表 5 所示。表中空白的地方表示该物质的热力学实验数据未知，应用本文方法预测了它们的热力学数据。

由本文提出的方法可知，估算复杂含氧盐矿物摩尔生成 Gibbs 自由能和摩尔生成焓只需要酸性氧化物和碱性氧化物复合形成的物质的热力学数据，而这些物质常用的只有几个，表 6 列出了估算复杂含氧盐矿物所需的常用物质的热力学数据^[15]，以方便计算。

表 6 常用的计算所需的热力学数据

Table 6 Usual thermodynamic data needed in calculation

Substance	$\Delta_f G_m^0$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^0$ /kJ · mol ⁻¹
CaO · SiO ₂	-1659. 364	-1634. 940
2CaO · SiO ₂	-2351. 230	-2315. 216
MgO · SiO ₂	-1569. 122	-1548. 917
2MgO · SiO ₂	-2205. 301	-2176. 935
Al ₂ O ₃ · SiO ₂	-2619. 264	-2594. 080
K ₂ O · SiO ₂	-2563. 409	-2509. 145
Na ₂ O · SiO ₂	-1595. 429	-1561. 511
Li ₂ O · SiO ₂	-1673. 439	-1649. 500
K ₂ O · TiO ₂	-1679. 897	-1609. 166
Na ₂ O · TiO ₂	-1587. 887	-1551. 636
Fe ₂ O ₃ · TiO ₂	-1800. 169	-1753. 514
MgO · TiO ₂	-1594. 786	-1572. 556
CaO · CO ₂	-1234. 620	-1206. 921
MgO · CO ₂	-1115. 387	-1095. 798
K ₂ O · SO ₃	-1490. 133	-1437. 790
Al ₂ (SO ₄) ₃	-3512. 101	-3440. 754
SiO ₂	-923. 219	-910. 857
TiO ₂	-959. 741	-944. 747

4 讨 论

本文采用拆分原则根据化合物实验数据直接简单加和就可以得到复杂含氧盐矿物的热力学数据，且相对误差几乎在 1% 以下。而采用构成复杂含氧盐矿物的简单氧化物的实验数据直接加和，即简单加和法^[18]，相对误差很大。使用简单氧化物的回归值进行加和的修正简单加和法^[19]，结果仍然不能令人满意。李小斌等^[9]提出组成相似的复杂无机化合物热力学数据与其组成存在明显的线性关系，说明只有组成相似，修正简单加和法才能很好地估算复杂含氧盐矿物的热力学数据，组成不相似，修正简单加和法就不能直接应用。由本文的计算结果可知，对于组成不相似的复杂含氧盐矿物，本文提出的拆分原则得到的化合物实验数据直接简单加和，效果很好。从简单氧化物加和法到本文提出的拆分得到的化合物加和法，其估算精度大大提高，本文认为这个和有机物物性估算的基团贡献法，随着基团（从元素到官能团再到基团）的合理变大，其估算精度大大提高类似。因此复杂含氧盐矿物拆分的原则就尤为重要。

对于复杂含氧盐矿物拆分的原则有以下几点。

(1) 不含水复杂含氧盐矿物都看作是由碱性氧化物和酸性氧化物的复合形成的。碱性最强的氧化物总是先和酸性最强的氧化物复合成含氧酸盐，之后再与酸性稍弱的酸性氧化物复合。含水复杂含氧盐矿物的计算，方法是拆分为不含水部分和水两部分。

(2) 假设碱性氧化物为 M_mO_x，酸性氧化物为

$N_n O_y$ 。对于 M 是一价或二价时，只考虑形成 $2M_m O_x \cdot N_n O_y$ 和 $M_m O_x \cdot N_n O_y$ ；对于 M 是三价及三价以上，只考虑形成 $M_m O_x \cdot N_n O_y$ ；但对于 N=S, P, C 等形成的酸性氧化物除外，这些元素形成的含氧酸根与碱性氧化物 $M_m O_x$ 中的 M 按化合价摩尔生成含氧酸盐。

(3) 有些物质按照上述两点拆分后，有时会多出一些简单氧化物，则视作共生物质，计算热力学性质时直接加和。如 $CaMgSiO_4$ 可以拆分成 $CaSiO_3$ 和 MgO ； $Ca_3 Mg (SiO_4)_2$ 可以拆分成 $2CaO \cdot SiO_2$ 和 $CaO \cdot SiO_2$ 及 MgO 。

(4) 含水复杂含氧盐矿物中的水全部考虑为结晶水，并用本文回归的值代入计算。

5 结 论

(1) 所有不含水复杂含氧盐矿物看作由酸性氧化物和碱性氧化物组成，其摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓看作是酸性氧化物和碱性氧化物复合成的含氧盐矿物的摩尔生成 Gibbs 自由能或摩尔生成焓之和。

(2) 含水复杂含氧盐矿物的计算，方法是拆分为不含水部分和水两部分，不含水部分计算方法采用不含水复杂含氧盐矿物的计算方法，水用本文回归的值代入计算，计算方法和步骤十分简单。

(3) 在应用本文提出的方法计算了钛酸盐中的钛酸钠系列晶须的标准摩尔生成 Gibbs 自由能和标准摩尔生成焓结果令人满意的基础上，本文预测了其他缺乏实验数据的钛酸盐晶须的标准摩尔生成 Gibbs 自由能和标准摩尔生成焓，为热力学在钛酸盐系列晶须制备中的应用提供必要的理论支持。

符 号 说 明

$\Delta_f G_m$ ——摩尔生成 Gibbs 自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_f G_m^0$ ——标准摩尔生成 Gibbs 自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m$ ——摩尔反应 Gibbs 自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_f H_m$ ——摩尔生成焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_f H_m^0$ ——标准摩尔生成焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m$ ——摩尔反应焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

上角标

0——标准态

下角标

C——计算值

f——生成

m——摩尔

R——实验值

r——反应

References

- [1] Qiao Zhiyu (乔芝郁), Xu Zhihong (许志宏), Liu Honglin (刘洪霖). Computerized Physical Chemical of Metallurgy and Materials (冶金和材料计算物理化学). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 53-85
- [2] Nriagu J O. Thermochemical approximation for clay minerals. *Amer. Mineral.*, 1975, **60**: 834-839
- [3] Chen C H. A method of estimation of standard free energy of formation of silicate minerals at 298.15 K. *Am. J. Sci.*, 1975, **275**: 801-817
- [4] Tardy Y, Garrels R M. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, **38**: 1101-1116
- [5] Wen Yuankai (温元凯), Shao Jun (邵俊), Chen Dewei (陈德伟). Calculation of Gibbs free energy of complex oxysalt minerals. *Scientia Geologica Sinica* (地质科学), 1978 (4): 348-357
- [6] Wen Yuankai (温元凯), Shao Jun (邵俊), Wang Sanshan (王三山), Chen Dewei (陈德伟). A simple calculated method of heat of formation of oxysalt and minerals. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1979, **15** (1): 98-108
- [7] Li Xiaobin (李小斌), Li Yongfang (李永芳), Liu Xiangmin (刘祥民), Liu Guihua (刘桂华), Peng Zhihong (彭志宏), Zhai Yuchun (翟玉春). A simple method of estimation of Gibbs free energy and enthalpy of complicates silicates. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2001, **29** (3): 232-237
- [8] Shi Jiangong (史建公), Lu Guanzhong (卢冠忠), Cao Gang (曹钢). A new method of calculating Gibbs free energy of formation of zeolites. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (12): 2806-2811
- [9] Liu Guihua (刘桂华), Li Xiaobin (李小斌), Li Yongfang (李永芳), Peng Zhihong (彭志宏). The linear relations between the composition of complex inorganic compounds and thermodynamic data and it's application. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 2000, **45** (13): 1386-1391
- [10] Zhang Hengzhong (张衡中). Estimation of standard enthalpies of formation of complex oxide. *Nonferrous Metals* (有色金属), 1994, **46** (1): 41-44
- [11] Guo Peimin (郭培民), Zhao Pei (赵沛). Estimation of standard enthalpies of formation of complex oxide using two-parameter model. *Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报), 2007, **19** (5): 26-30
- [12] van Hinsberg V J, Vriend S P, Schumacher J C. A new method to calculate end-member thermodynamic properties of minerals from their constituent polyhedra (I): Enthalpy, entropy and molar volume. *J. Metamorphic Geol.*, 2005, **23**:

- 165-179
- [13] van Hinsberg V J, Vriend S P, Schumacher J C. A new method to calculate end-member thermodynamic properties of minerals from their constituent polyhedra (II): Heat capacity, compressibility and thermal expansion. *J. Metamorphic Geol.*, 2005, **23**: 681-693
- [14] Nie Yimiao (聂轶苗), Ma Hongwen (马鸿文). Review on the general thermodynamic models in the study of materials science. *Journal of Ceramics* (陶瓷学报), 2005, **26** (2): 123-128
- [15] Ihsan Barin. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997
- [16] Bao Ningzhong, Feng Xin, Lu Xiaohua, Shen Liming, Yanagisawa Kazumichi. Low-temperature controllable calcination syntheses of potassium dititanate. *AIChE Journal*, 2004, **50** (7): 1568-1577
- [17] Holzinger M, Benisek A, Schnelle W, Gmelin E, Maier J, Sitte W. Thermodynamic properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: electrochemical and calorimetric determination. *J. Chem. Thermodynamics*, 2003, **35**: 1469-1487
- [18] Guo Peimin (郭培民), Zhao Pei (赵沛). Estimation of standard entropy of complex oxide using two-parameter model. *Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报), 2006, **18** (9): 17-20
- [19] Zhang Hengzhong (张衡中), Zhang Pingmin (张平民), Chen Xinmin (陈新民). Estimation of standard entropies of complex oxides in Y-Ba-Cu-O system. *Nonferrous Metals* (有色金属), 1993, **45** (1): 61-63