

亚晶格溶液模型在含有电中性质点的熔体中的应用^①

许 茜 邱竹贤

(东北大学有色金属冶金系, 沈阳 110006)

摘 要

将亚晶格溶液模型引入含有电中性质点的熔融盐溶液, 并提出熔盐中的配合离子逐级离解的假设。推导出 AX-BX_n 型二元系的自由能表达式和其中各个组分的偏摩尔热力学量, 并对该二元系的混合热力学性质进行了探讨。将此模型应用于 MF-AIF₃ 系 (M 代表 Na、K、Li) 熔体的热力学性质及相图的计算, 结果与文献值吻合很好。

关键词: 亚晶格溶液模型 熔盐 热力学性质

通常认为熔盐及熔盐溶液完全是由离子构成的, 而熔盐溶液所有的热力学性质几乎都与离子浓度有关。而且离子浓度的表达式一般是基于 Temkin 模型和 Forland 模型。但是也已注意到离子型盐和共价型盐类的混合熔体, 以及金属和非金属的混合熔体, 不仅含有正、负离子, 也含有电中性的质点。由于这类问题在理论处理及实验研究方面的复杂性, 过去对它们研究不多。Benkhaldoun 等人及 Φye^[1] 分别基于“缔合溶液”的概念对 BiCl₃ 基混合物熔体和 Al-Cl₃ 基混合物熔体作了恰当的描述。Hillert^[2, 3] 等人通过在熔体中引入“空位”的概念对 Fe-S 系, CaO-SiO₂ 等含有电中性质点的熔体热力学进行了研究和计算。本文将离子熔体中采用的亚晶格模型引入这一类熔体, 并就应用这一模型进行热力学性质的计算进行了探讨。

1 模型的建立

共价金属卤化物与离子型金属卤化物的混

合熔体及碱土金属氧化物与二氧化硅的混合熔体都具有生成配合离子的特性。熔盐和熔渣中配合离子的存在通过它们的物理化学性质反映出来, 并引起熔盐或熔渣溶液真实体系与理想体系的偏离。

本文认为熔盐中的配合离子与水溶液中的配合离子类似, 也是逐级离解的。离解常数和离解能、离解的最终产物都与中心离子、配体的性能以及它们所处的环境相关。例如, NaF-AIF₃ 体系中 AIF₃²⁻ 的最终离解产物是 AIF₃; CaO-SiO₂ 体系中 SiO₄⁴⁻ 的最终离解产物是 SiO₂。即: AIF₃ 和 SiO₂ 分别是 AIF₃²⁻、SiO₄⁴⁻ 络合离子中最稳定的部分。

在 AX-BX_n 型二元混合系中, AX 为离子型盐类, BX_n 为共价型盐类。二者混合后, 由于配合离子的生成及其逐步解离, 该二元系中可能存在的质点是 A⁺、X⁻、BX_n、BX_{n+1}、……、BX_{n+m}, n+m 是中心离子的最大配位数。因为在该体系中引入了电中性的质点, 所以溶液中质点的浓度不能用 Forland 模型的电当量

① 于 1992 年 10 月 20 日收到初稿

分数来表示,而要用质点的摩尔分数表达其浓度。将二元系 AX-BX_n 表示成一个(A⁺ⁿ), (X^{-r}, BX_n, BX_{n+1}, …, BX_{n+m})组分单元。这样就把该熔盐溶液划分成二个晶格;各质点的浓度是

$$y_j^s = n_j^s / \sum_j n_j^s \quad (1)$$

式中 s 代表 1 或 2 亚晶格; n_j 代表在 s 晶格上 j 质点的摩尔数,并且确定

$$P = \sum_j y_j^s |v_j| \quad (2)$$

式中 t 代表阴离子和中性质点所在晶格, v_j 是 j 质点所带电荷

依据文献[4], 1 mol 的(A⁺ⁿ), (X^{-r}, BX_n, BX_{n+1}, …, BX_{n+m})组分单元自由能表达式是

$$G_m = y_1^s G_{AX}^0 + y_2^s G_{BX_n}^0 + \sum_{j=1}^m y_{j+2}^s G_{A_j X_{n+j}}^0 + RT \sum_{j=1}^{m+2} y_j^s \cdot \ln y_j + G_m^E \quad (3)$$

$$G_m^E = \sum_{i \neq j} \sum_j y_i^s \cdot y_j^s L_{ij} \quad (4)$$

将(3)、(4)式应用于一个给定组成的 AX-BX_n 二元系时,每个 y_i 可以根据自由能最小的原理求出,每个 y_j 的大小将依赖于 G⁰_{A_jB_{n+j}}、L_{ij} 值。

2 计算 AX-BX_n 中各组分的偏摩尔量

在 AX-BX_n 中可能出现的各组分是 AX、BX_n、ABX_{n+1}、…、A_mBX_{n+m}, 分别用 1, 2, …, l, …, m+n 表示。设有 n_F mol 的(A⁺ⁿ), (X^{-r}, BX_{n+1}…BX_{n+m})组分单元,其自由能可以表示为

$$G = n_F \cdot G_m \quad (5)$$

由偏摩尔量求导公式

$$G_l = \left(\frac{\partial G}{\partial n_l} \right)_{T,P,s_j} \quad (6)$$

令在 1mol 的组分单元中,晶格“1”上有 a₁ 个晶格位置,晶格“2”上有 a₂ 个晶格位置。于是有

$$\sum_i n_i^s = a_s \cdot n_F \quad (7)$$

式中 n_i^s 代表 s 晶格上 i 种质点的总数

$$\sum_i n_i = n_F \quad (8)$$

由(7)式可得

$$\frac{\partial n_i^s}{\partial n_F} = a_s \quad (9)$$

由(8)式可得:

$$\frac{\partial n_l}{\partial n_F} = 1.0 \quad (10)$$

结合(9), (10)式可得

$$\frac{\partial n_i^s}{\partial n_l} = a_s \quad (11)$$

由(1)、(7)式得

$$\frac{\partial y_i^s}{\partial n_j} = \frac{\delta_{ij} - y_j^s}{a_s \cdot n_F} \quad (\delta_{ij} = \begin{cases} 1.0 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}) \quad (12)$$

因此, G_l = G_m + n_F · $\frac{\partial G_m}{\partial n_l}$

$$= G_m + \sum_s n_F \cdot \frac{\partial G_m}{\partial n_j^s} \cdot \frac{\partial n_i^s}{\partial n_l}$$

$$= G_m + \sum_s \sum_j \frac{\partial G_m}{\partial y_j^s} (\delta_{ij} - y_j^s)$$

$$= G_m + \sum_s \left(\frac{\partial G_m}{\partial y_i^s} - \sum_j y_j^s \frac{\partial G_m}{\partial y_j^s} \right) \quad (13)$$

将 G_m 的表达式代入(13)式,就可以求出在 AX-BX_n 中所含有的各个组分的偏摩尔量。

3 AX-BX_n 二元系的混合热力学量

当 AX-BX_n 二元系混合后,由于配合离子的生成及各组分间的相互作用,使溶液偏离理想溶液,这在该二元系的混合热力学量上也有相应的反映,该溶液的超额自由能是

$$G^E = x_{BX_n} \cdot \left(\sum_{j=1} y_j^s \right)^{-1} \cdot G_m - (x_{AX} G_{AX}^0 + x_{BX_n} G_{BX_n}^0 + RT \ln x_{AX} \cdot x_{AX} + RT \cdot X_{BX_n} \cdot \ln X_{BX_n}) \quad (14)$$

如果假设 AX-BX_n 二元系混合溶液中在各个晶格上质点的混合符合理想溶液,那么(14)式可写成

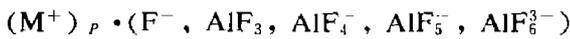
$$G^E = [x_{AX} \ln \frac{y_1^s}{x_{AX}} + x_{BX_n} \ln \frac{y_2^s}{x_{BX_n}}] \cdot RT \quad (15)$$

且有

$$H^E = x_{BX_n} \left(\sum_{j=2}^m y_j \right)^{-1} \left[\sum_{j=1}^m y_{j+2} \cdot (H^{\circ}_{A_j BX_{n+2}} - jH^{\circ}_{AX} - H^{\circ}_{BX_n}) \right] \quad (16)$$

4 模型在 MF-AIF₃ 系中的应用

将模型应用于 MF-AIF₃ 系熔体, (其中 M 代表 Li⁺, Na⁺, K⁺), 需确定有关参数。本文选用 MF_(l)-AIF_{3(s)} 系量热^[5], NaF-AIF₃^[6], LiF-AIF₃^[7], KF-AIF₃^[8] 相图及 Na₃AIF₆, K₃AIF₆, L₃AIF₆ 熔化热^[9], 并采用计算机分析及优化方法确定各参数。结果见表1。MF-AIF₃ 系熔体可以表示成



式中

$$P = y_{F^-} + y_{AIF_4^-} + 2 \cdot y_{AIF_5^{2-}} + 3y_{AIF_6^{3-}} \quad (17)$$

假定熔体中各亚晶格质点的混合符合理想溶液。利用确定的参数对 MF-AIF₃ 系的量热及相图进行了计算, 结果示于图1~图4, 从中可见计算结果与实验结果吻合很好。

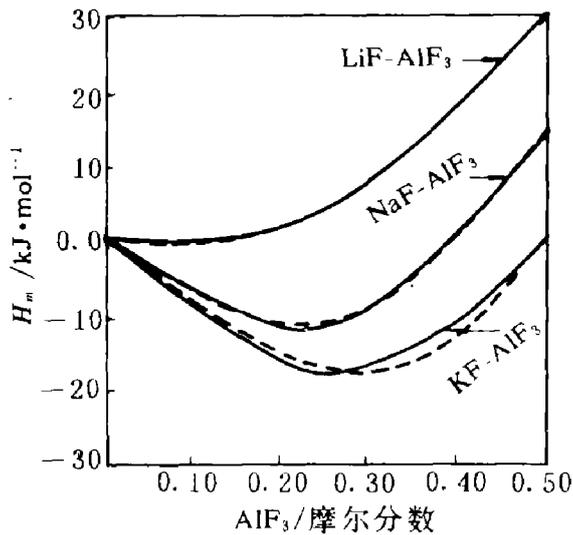


图1 MF(l)与 MF₃(s)在1298K 时的混合热与组成的关系

实线为本文的计算值, 虚线取自文献[5]

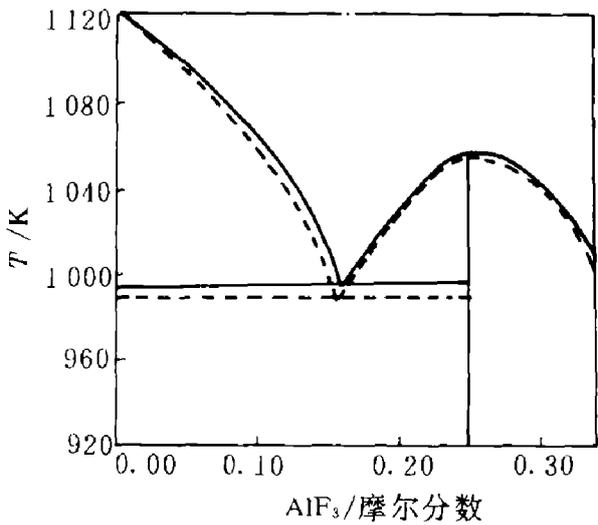


图2 LiF-AIF₃ 二元系相图

实线为本文计算值, 虚线取自文献[7]

表1 MF-AIF₃ 熔体的有关参数估计算

参 数	参数值/kJ·mol ⁻¹
$G^{\circ}_{LiAIF_4} - G^{\circ}_{LiF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-63.6 + 0.028T$
$G^{\circ}_{Li_2AIF_5} - 2 \cdot G^{\circ}_{LiF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-93.6 + 0.051T$
$G^{\circ}_{Li_3AIF_6} - 3 \cdot G^{\circ}_{LiF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-119.3 + 0.056T$
$G^{\circ}_{NaAIF_4} - G^{\circ}_{NaF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-101.7 + 0.053T$
$G^{\circ}_{Na_2AIF_5} - 2 \cdot G^{\circ}_{NaF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-149.8 + 0.085T$
$G^{\circ}_{Na_3AIF_6} - 3 \cdot G^{\circ}_{NaF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-187.6 + 0.099T$
$G^{\circ}_{KAIF_4} - G^{\circ}_{KF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-122.1 + 0.053T$
$G^{\circ}_{K_2AIF_5} - 2 \cdot G^{\circ}_{KF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-170.2 + 0.083T$
$G^{\circ}_{K_3AIF_6} - 3 \cdot G^{\circ}_{KF} - G^{\circ}_{AIF_3}$	$-208.0 + 0.096T$

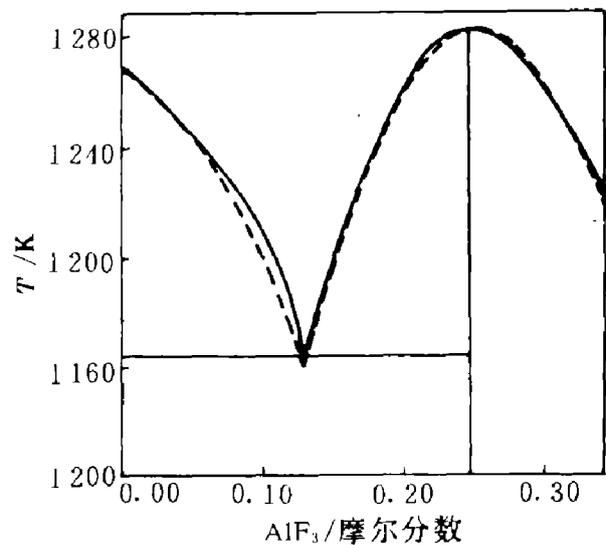


图3 NaF-AIF₃ 二元系相图

实线为本文计算值, 虚线取自文献[6]

5 结 论

本文将亚晶格溶液模型引入含有电中性质点的熔盐溶液, 推导出 AX-BX_n 型二元系的自

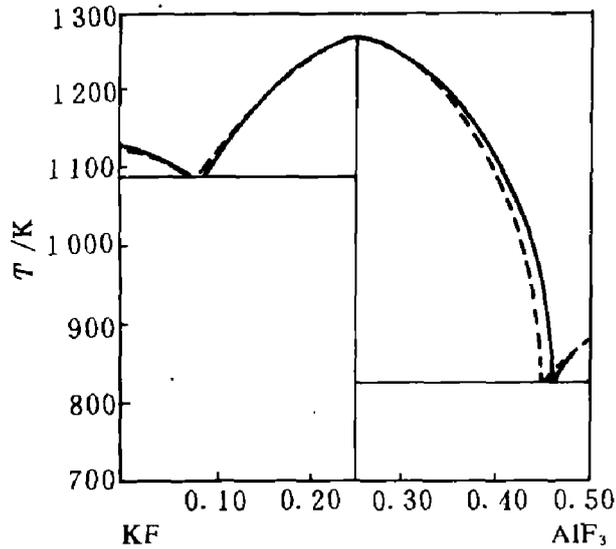


图4 KF-AlF₃相图

实线为计算结果,虚线取自文献[8]

由能及各个组分的偏摩尔量,对该二元系的混合热力学性质进行了探讨,并将该模型应用于碱金属氧化物与氟化铝的混合熔体中,对该体系的量热值及相图进行了计算,计算结果与实

验结果吻合的很好。

参考文献

- 1 段淑贞,乔芝郁主编.熔盐化学—原理及应用.北京:冶金工业出版社,1990,2.
- 2 Hillert M, Jansson B *et al.* *Metall Trans*, 1985, 16A: 261.
- 3 Hillert M, Wang X Z. *CALPHAO*, 1989, 13(3): 253—266.
- 4 Hillert M, Staffansson L. *Acta Chemica*, 1970, 24: 3618—3626.
- 5 Hong K C, Kleppa O J. *J phys Chem*, 1987, 82: 196.
- 6 Grjotheim K. Contribution to the theory of the Auminum Electrolysis, *Det. Kgl. Norske Videnskabers Selskabs S K rifter* Nr. 5, Trondheim, 1956.
- 7 Holm J L. *Thermodynamic Properties of Molten Cryolite and Other Fluoride Mixture*. The University of Trondheim, NTH, Norway, 1971.
- 8 Scham S, Rabardel L *et al.* *CALPHAD* 1990, 14(4): 385—402.
- 9 Barin I, Knacke O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substance*. Springer New York: Berlin Heidelberg. 1973 and 1977.