

Предисловие

Термохимия минералов и неорганических материалов как специальная область физико-химических исследований выделилась и стала активно развиваться в последние 20-25 лет. Это связано с широким внедрением термодинамических расчетов в различные области наук о Земле, минералогическое материаловедение, технологию синтеза промышленного и ювелирного сырья, процессов переработки и обогащения руд, в получение новых искусственных и природных соединений, используемых в качестве энергоносителей.

В настоящее время, когда активно разрабатываются национальные энергосберегающие программы, нацеленные на ликвидацию непроизводительных потерь и повышение эффективности использования энергоресурсов, когда в сферу современного производства вовлекается все большее число новых материалов, особо возрастает роль физико-химических и термохимических методов исследования вещества. Эти методы позволяют измерять энергетические характеристики соединений и различных процессов их превращения, необходимые для создания наиболее экономичных технологических схем.

Термодинамический анализ процессов природного минералообразования, особенно необходимый при изучении глубинных частей земной коры и мантии, космических тел, требует надежных термохимических констант большого количества минералов. Современное производство все чаще для создания и выбора оптимальных технологических схем переработки и обогащения минеральных руд, а также синтеза искусственных соединений, использует термодинамический анализ и предварительное моделирование технологического процесса на ЭВМ. Потребность современной науки и производства в термохимических данных очень велика и постоянно возрастает, а масштабы ведущихся термодинамических исследований все еще недостаточны. Наиболее планомерно такие исследования проводятся в последнее время в США, меньше в России и других странах. К настоящему времени термохимические константы определены еще далеко не для всех важных минералов, что очень ограничивает возможности термодинамического анализа природных и технологических процессов. Термохимически не изученными остаются многие группы важных минералов, а экспериментальные термохимические данные для минералов

твердых растворов практически отсутствуют. В связи с этим экспериментальное определение фундаментальных термодинамических характеристик минералов, таких как энтальпия образования, теплоемкость и энтальпии фазовых превращений, является наиболее актуальной задачей современной термодинамики минеральных систем.

Наблюдающееся в последнее время широкое использование физико-химических методов исследования природных процессов предъявляет к термодинамике минеральных систем высокие требования как в отношении значительного расширения изучаемого круга минералов, так и в отношении повышения точности получаемых данных. До недавнего времени точность термодинамических исследований была недостаточна для определения избыточных функций смешения, которыми определяется устойчивость минералов твердых растворов. Основные ошибки и неопределенности в расчетах минеральных равновесий связаны в основном с недостаточной точностью термодинамических констант многих минералов. Поэтому современная термодинамика непрерывно совершенствует свои методики и используемую аппаратуру, вовлекая в сферу исследований все новые и новые типы соединений.

В работе над монографией авторы использовали свой многолетний опыт исследований в лаборатории экспериментальной термодинамики минералов геологического факультета МГУ, в которой с начала семидесятых годов развивается теплопроводящая калориметрия Кальве и успешно применяется предложенный американскими учеными новый метод расплавной калориметрии. Разработанные в лаборатории оригинальные конструкции для использования этого метода, получившие авторское свидетельство в СССР и патент во Франции, позволили выполнить термодинамические исследования большого количества минералов и неорганических материалов.

Содержание книги отражает главные направления мировой термодинамической науки. Монография включает не только обзор современных экспериментальных термодинамических исследований, ведущихся в мире, но и рассматривает теоретические и расчетные методы получения термодинамической информации, а также различные области применения, особенно в физико-химических исследованиях природного минералообразования.

Опыт авторов монографии по преподаванию курса термодинамики минералов в МГУ на геологическом факультете убедил их в том, что успешное овладение термодинамикой возможно лишь при применении теории к решению практических задач. В связи с этим в монографию внесено много практических примеров, позволяющих использовать ее в качестве учебного пособия. Имеющееся учебное пособие для химиков "Термодинамика" Скуратова С.М. и др. (1964) посвящено общим методиче-

ским вопросам экспериментальной термодимии и различным классическим методикам калориметрических измерений. Эта книга в значительной степени способствовала развитию экспериментальных термодимических исследований в нашей стране. Вышедший в 1996 году учебник В.П.Колесова "Основы термодимии" посвящен главным образом вопросам термометрии: построения температурной шкалы, устройству различных термометров сопротивления, термопар и т.д., градуировки калориметров. Эти работы не затрагивают специфики исследования минерального вещества и возможностей современных методов теплопроводящей и сканирующей калориметрии.

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Современные методы термохимии минеральных систем	6
Глава 2. Аппаратура для калориметрических исследований	13
2.1. Адиабатические калориметры	15
2.2. Теплопроводящие калориметры типа Тиана-Кальве	17
2.3. Сканирующие калориметры	19
Глава 3. Теплоемкость и методы ее определения	30
3.1. Зависимость теплоемкости от температуры	34
3.2. Экспериментальное определение теплоемкости	41
Теплоемкость при низких температурах	44
Особенности аппаратурных и методических решений	45
Обработка результатов эксперимента	55
Проблемы и перспективы низкотемпературной калориметрии минералов	56
Теплоемкость при высоких температурах	58
Измерение истинных теплоемкостей методами адиабатической калориметрии	58
Измерение истинной теплоемкости методами дифференциальной сканирующей калориметрии	59
Определение средних теплоемкостей	61
3.3. Расчетные методы определения теплоемкости	65

Методы расчета теплоемкости при экстраполяции экспериментальных данных к 0 К	65
Методы расчета теплоемкости при комнатных и повышенных температурах	69
3.4. Применение данных по теплоемкости минералов	74
Вычисление термодинамических функций при различных температурах	74
Изучение фазовых превращений	76
Глава 4.	
Энтальпия образования и методы ее определения	84
4.1. Экспериментальные методы определения энтальпии	89
Метод сжигания	90
Калориметрия твердофазовых реакций	98
Кислотная калориметрия	102
Высокотемпературная расплавная калориметрия	115
4.2. Расчетные методы получения энтальпии	120
Глава 5.	
Высокотемпературная теплопроводящая калориметрия в изучении минералов и неорганических материалов	125
5.1. Аппаратура и техника эксперимента	125
5.2. Устройство для растворения минералов	129
5.3. Растворитель-расплав	131
5.4. Калибровка	137
5.5. Методика измерений и подготовки проб	145
5.6. Обработка экспериментальных данных, точность измерений	156
5.7. Примеры исследований	169
Глава 6.	
Современные области применения термохимических исследований при изучении минерального вещества	180
6.1. Термодинамические свойства минералов, содержащих летучие компоненты	180

Цеолиты	181
Карбонаты	187
6.2. Изучение минеральных равновесий.....	192
6.3. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций.....	198
6.4. Энергетические характеристики расплавов и стекол.....	202
6.5. Исследование фазовых превращений	204
6.6. Энергетические характеристики процессов порядок-беспорядок	209
6.7. Исследование твердых растворов минералов	213
Заключение	218
Литература	221