

Определение термодинамических свойств H_4SiO_4 в состоянии идеального газа из экспериментальных данных

А. В. Плясунов

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

plyasunov@iem.ac.ru

Ключевые слова: H_4SiO_4 , термодинамические свойства, идеальный газ.

Ссылка: Плясунов А.В. (2011), Определение термодинамических свойств H_4SiO_4 в состоянии идеального газа из экспериментальных данных, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6078, doi:10.2205/2011NZ000208.

Термодинамические свойства газообразных гидроксидов кремния необходимы при анализе конденсации силикатов при формировании Солнечной системы [Hashimoto, 1992], отложения кремнезема в паро-насыщенных гидротермальных системах, коррозии кремниевых сплавов и керамик во влажных высокотемпературных средах.

Экспериментальные исследования парциального давления соединений кремнезема при реакции водяных паров с кристобалитом [Hashimoto, 1992; Jacobson, et al., 2005] показывают, что при 1100-1650 К и давлении паров воды менее 0,1 МПа концентрация кремнезема в парах определяется реакцией



Масс-спектрометрические данные при 1473–1773 К и давлении воды в пределах 0.018 и 0.094 МПа [Opila, et al., 1997] также подтверждают, что $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$ является главным продуктом взаимодействия водяного пара и $\text{SiO}_2(\text{тв})$. Однако опубликованные значения термодинамических свойств газообразного H_4SiO_4 [Allendorf, et al., 1995; Jacobson, et al., 2005; Rutz and Bockhorn, 2005] отличаются до 18 кДж·моль⁻¹ в величине энтальпии образования и до 9 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ в величине энтропии при стандартной температуре $T_r=298,15$ К и стандартном давлении $P^\circ=0,1$ МПа. Поэтому было решено термодинамически обработать все имеющиеся данные для реакции (1) с целью определения величин $\Delta_f G^\circ$ и S° для $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$ при 298,15 К и 0,1 МПа.

Подборка экспериментальных данных

Для расчета констант равновесия для реакции (1) были выбраны данные по растворимости фаз кремнезема в парах воды плотностью менее 15 кг·м⁻³, см. таблицу.

Таблица. Данные, использованные для определения $\Delta_f G^\circ$ и S° $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$ при 298.15 К и 0.1 МПа

Литературная ссылка	Твердая фаза ^a	Интервал температур, К	Интервал давлений, МПа	Количество точек	$ \Delta $ ^b Дж·моль ⁻¹
[Straub and Grabowski, 1945]	AS	533.2–616.5	0.345–2.76	32	579
[Morey and Hesselgesser, 1951]	Q	673.2–773.2	3.45–6.89	3	4322
[Wendlandt and Glemser, 1963] ^b	Q	673.2	2.128	1	3497
[Heitmann, 1964] ^г	AS	572.2–776.2	0.88–4.90	21	871
[Heitmann, 1964] ^г	Q	624.2–865.2	0.88–4.90	6	907
[Мартынова и др., 1975]	AS	424.25–496.06	0.49–2.45	3	417
[Hashimoto, 1992] ^г	CR	1375–1661	≤0.1	10	182
[Jacobson et al., 2005]	CR	1074–1375	≤0.1	26	946

^a AS, Q, CR обозначают аморфный кремнезем, кварц, кристобалит, соответственно

^b $|\Delta|$ есть среднее абсолютное значение отклонения между экспериментальной и рассчитанной величиной $G_{T,P^\circ}^\circ(\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г}))$.

^b Численные величины растворимости взяты из обзора [Harvey and Bellows, 1997].

ПЛЯСУНОВ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА H_4SiO_4

[†] Статистический вес точек принят равным 0.5.

[‡] Величины K не приведены в статье, однако большая часть экспериментальных данных табулирована в [Jacobson, et al., 2005].

Данные работы [Heitsmann, 1964] при низких T и P критиковались в работах [Мартынова и др., 1975] и [Harvey and Bellows, 1997], поэтому только данные по растворимости при $T > 550$ K and $P > 0.6$ МПа из [Heitsmann, 1964] были включены в обработку. При 773 K величины растворимости кварца в работе [Wendlandt and Glemser, 1963] примерно в 3-4 раза ниже, чем результаты [Morey and Hesselgesser, 1951] and [Heitsmann, 1964], поэтому данные [Wendlandt and Glemser, 1963] при этой температуре были исключены из рассмотрения.

Термодинамическая обработка данных

Выражение для $\ln K^o$ реакции (1) с хорошим приближением записывается следующим образом

$$\ln K^o = \ln \frac{Y \cdot \phi_{H_4SiO_4}^\infty \cdot P^\ominus}{P \cdot (\phi_{H_2O}^*)^2} - \frac{V(SiO_2(s)) \cdot (P - P^\ominus)}{RT} \quad (2)$$

где Y обозначает мольную долю кремнезема в паровой фазе, $\phi_{H_2O}^*$ - коэффициент фугитивности чистой воды, $\phi_{H_4SiO_4}^\infty$ - коэффициент фугитивности H_4SiO_4 при бесконечном разбавлении в воде, V - мольный объем твердой фазы. Величины коэффициентов фугитивности воды, $\phi_{H_2O}^*$, известны с высокой точностью в широком диапазоне T и P из уравнения состояния воды [Wagner and Prueß, 2002], однако, величины $\phi_{H_4SiO_4}^\infty$ неизвестны.

2 модели для коэффициентов фугитивности были использованы при обработке данных:

1). Идеальная смесь идеальных газов, т.е.. $\phi_{H_2O}^* = 1$ и $\phi_{H_4SiO_4}^\infty = 1$.

2). Приближение, следующее из предварительных результатов для H_3BO_3 и H_4SiO_4 , что $B_{12}(T) \approx n \cdot B_{11}(T)$, где величина n близка (± 1) к числу ОН групп в молекуле гидроксида, т.е. $B_{12}(T) = 4 \cdot B_{11}(T)$ для взаимодействия между молекулами H_2O и H_4SiO_4 . Здесь B_{11} - это второй вириальный коэффициент воды, численные значения которого хорошо известны [Harvey and Lemmon, 2004], а B_{12} - второй смешанный вириальный коэффициент для взаимодействия H_2O и H_4SiO_4 в газовой фазе. Из курсов термодинамики известно соотношение величин вторых вириальных коэффициентов и коэффициентов фугитивности паровой смеси [Prausnitz, et al., 1999]: $\ln \phi_{H_2O}^* = \frac{B_{11}(T) \cdot P}{RT}$ и $\ln \phi_{H_4SiO_4}^\infty = \frac{(2B_{12}(T) - B_{11}(T)) \cdot P}{RT}$. Данная модель считается более реалистичной по сравнению с моделью идеального смешения идеальных газов.

Рассчитанные величины $\ln K^o$ были пересчитаны в величины $\Delta_r G^o(T)$ для реакции (1) при стандартном давлении идеального газа 0,1 МПа согласно соотношению:

$$\Delta_r G^o(T) = -RT \ln K^o = G_T^o(H_4SiO_4(g)) - 2G_T^o(H_2O(g)) - G_T^o(SiO_2(s)). \quad (3)$$

Изменение энергии Гиббса, $\Delta_r G^o(T)$, является стехиометрической суммой энергий Гиббса, G_T^o , участников реакции (1), которые вычисляются следующим образом:

$$G_T^o = \Delta_f G_{T_r}^o - S_{T_r}^o (T - T_r) + \int_{T_r}^T C_p^o dT - T \int_{T_r}^T \frac{C_p^o}{T} dT. \quad (4)$$

Далее для каждой экспериментальной точки были вычислены значения вспомогательной функции F :

$$F = \Delta_r G^o + 2G_T^o(H_2O(g)) + G_T^o(SiO_2(s)) - \int_{T_r}^T C_p^o(H_4SiO_4(g)) dT + T \int_{T_r}^T \frac{C_p^o(H_4SiO_4(g))}{T} dT. \quad (5)$$

При такой записи F является уравнением прямой линии, для которой наклон и пересечение с осью ординат равны величинам S^o и $\Delta_r G^o$, соответственно, для $H_4SiO_4(g)$ при 298,15 K:

$$F = \Delta_f G_{T_r}^o(H_4SiO_4(g)) - S_{T_r}^o(H_4SiO_4(g)) \cdot (T - T_r). \quad (6)$$

ПЛЯСУНОВ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА H_4SiO_4

Всего определено 102 значения F в интервале температур 424-1661 К. Линейной регрессией определены следующие значения термодинамических свойств $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$ при 298,15 К:

1). Для модели «идеальная смесь идеальных газов»: $\Delta_f G^\circ = -1239.74 \pm 0.53$ кДж·моль⁻¹; $S^\circ = 346.65 \pm 0.75$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, погрешности даны как 2 σ .

2). Для приближения $B_{12}(T) = 4 \cdot B_{11}(T)$: $\Delta_f G^\circ = -1238.51 \pm 0.51$ кДж·моль⁻¹; $S^\circ = 347.78 \pm 0.72$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Эти величины полагаются более точными.

Принимая во внимание погрешности термодинамических функций твердых фаз и, что более существенно, неопределенности величин теплоемкости газообразной ортокремневой кислоты (C_p° данные из [Allendorf, et al., 1995] и [Rutz and Bockhorn, 2005] различаются в пределах 2–8%), следующие величины рекомендованы для $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$ при 298,15 К:

$$\Delta_f G^\circ = -1238.51 \pm 3.0 \text{ кДж·моль}^{-1}; S^\circ = 347.78 \pm 6.2 \text{ Дж·К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}; \Delta_f H^\circ = -1340.68 \pm 3.5 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Величины S° для $\text{H}_2(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$, $\text{Si}(\text{тв})$ были взяты из [Cox, et al., 1989]. Данные по теплоемкости $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$ при 250–2000 К из [Allendorf, et al., 1995] аппроксимированы следующим полиномом: $C_p^\circ/R = a_0 + a_1 \cdot 10^{-2} \cdot T + a_2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + a_3 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + a_4 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + a_5 \cdot 10^{-15} \cdot T^5$, где $a_0 = 2.87914$; $a_1 = 5.89126$; $a_2 = -9.47715$; $a_3 = 7.84564$; $a_4 = -3.15382$; $a_5 = 4.89073$.

Для графического представления данные были пересчитаны в величины измерения энергии Гиббса, $\Delta_{\text{sol}} G^\circ$, для реакции $\text{SiO}_2(\text{кварц}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$. Рассчитанные величины $\Delta_{\text{sol}} G^\circ$ показаны на рисунке различными символами. Сплошная линия соответствует термодинамическим функциям $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$ по результатам данной работы, а штриховая линия – по результатам [Jacobson, et al., 2005].

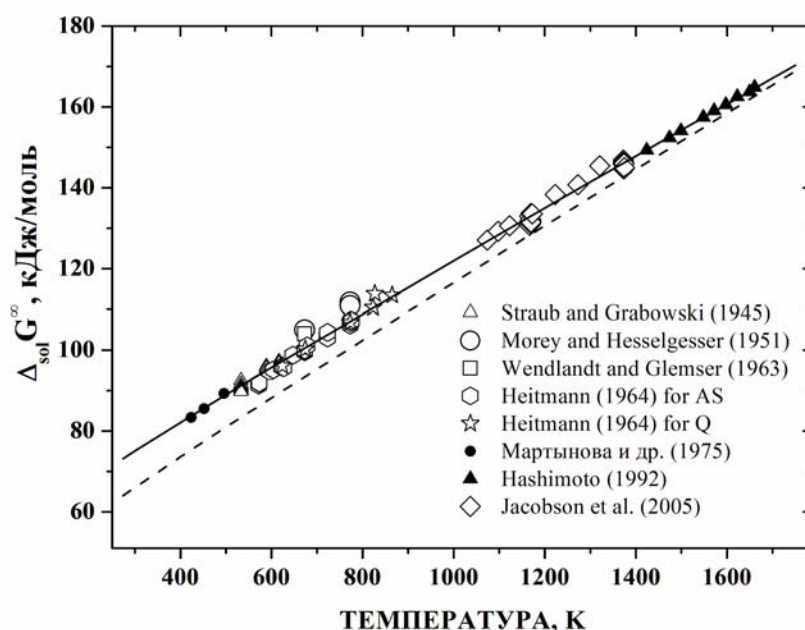


Рис. Величины $\Delta_{\text{sol}} G^\circ$ при $P^\circ = 0.1$ МПа для реакции $\text{SiO}_2(\text{кварц}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$, рассчитанные из экспериментальных данных (символы), или с использованием термодинамических функций $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{г})$, рекомендованных в данной работе (сплошная линия) или в [Jacobson, et al., 2005] (штриховая линия)

Литература

ПЛЯСУНОВ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА H_4SiO_4

Allendorf M. D., C. F. Melius, P. Ho, M. R. Zachariah (1995), Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si–O–H system, *J. Phys. Chem.*, 99, 15285–15293.

Cox J. D., D. D. Wagman, V. A. Medvedev (1989), *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corporation, New York.

Harvey A. H., J. C. Bellows (1997), *Evaluation and correlation of steam solubility data for salts and minerals of interest in the power industry*, NIST Technical Note 1387, 88 pp.

Harvey A. H., E. W. Lemmon (2004), Correlation for the second virial coefficient of water, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 33, 369–376.

Hashimoto A. (1992), The effect of H_2O gas on volatilities of planet-forming major elements: I. Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al-, and Si-hydroxide gas molecules and its application to the solar nebula, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 511–532.

Heitmann H. G. (1964), Solubility of silicic acid in water and steam and its effect on silica deposits in turbines (in German), *Chemiker-Zeitung*, 88, 891–893.

Jacobson N. S., E. J. Opila, D. L. Myers, E. H. Copland (2005), Thermodynamics of gas species in the Si–O–H system, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, 1130–1137.

Мартынова О. И., А. С. Попов, В. Ф. Фурсенко (1975), О пограничных линиях диаграмм фазового равновесия системы $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *Теплоэнергетика*, No. 5, 66–68.

Opila E. J., D. S. Fox, N. S. Jacobson (1997), Mass spectrometric identification of Si–O–H(g) species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1009–1012.

Prausnitz J. M., R. N. Lichtenthaler, E. G. de Avezedo (1999), *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3rd Edition, Prentice-Hall, New York, 860 p.

Rutz L. K., H. Bockhorn (2005), Theoretical studies on the mechanism of formation of silicon dioxide (SiO_2), *Fourth Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute: Western States, Central States, Eastern States*, Philadelphia, PA, United States, Mar. 20–23, 2005, F38/1–F38/6. Publisher: Combustion Institute, Pittsburgh, Pa.

Straub F. G., H. A. Grabowski (1945), Silica deposition in steam turbines, *Trans. ASME*, 67, 309–316.

Wagner W., A. Pruß (2002), The IAPWS formulation for the thermodynamic properties of ordinary water substances for general and scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 387–535.

Wendlandt H. G., O. Glemser (1963), Reaction of oxides with water at high pressures and temperatures (in German). *Angew. Chem.*, 75, 949–957.