

О проблемах расчета растворимости оксидов металлов в паровой фазе воды

Н. Н. Акинфиев¹, А. В. Плясунов²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

akinfiiev@igem.ru

В системах оксид металла–вода имеющиеся термодинамические данные для газофазных гидроксидов предсказывают величины растворимости в пару, которые на несколько порядков ниже экспериментальных определений. Предлагается подход к решению этой проблемы путем включения в квантовохимический расчет гидратированных форм газофазных гидроксидов.

Ключевые слова: растворимость, квантово-химические расчеты, термодинамические свойства, идеальный газ

Ссылка: Акинфиев, Н. Н., А. В. Плясунов (2012), О проблемах расчета растворимости оксидов металлов в паровой фазе воды, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG

Рядом исследователей на основании изучения газовой-жидких включений, анализов конденсатов фумарольных газов и экспериментальных исследований показано, что паровая фаза гидротермального раствора способна переносить заметные количества металлоидов (В, Si, Ge, As, Sb, Te и др.) и даже металлов (Mo, Ag, Cu, Au). Имеющиеся в распоряжении геохимиков базы термодинамических данных не позволяют с достаточной точностью предсказывать поведение этих металлов в малоплотных флюидах. Таким образом, определение стехиометрии форм переноса элементов в паровой фазе и их термодинамических свойств является актуальной задачей современной геохимии гидротермальных процессов.

Анализ следует начинать с тех форм переноса, которые всегда существуют в присутствии воды, т.е. с оксидных и гидроксидных частиц. Для ряда металлоидов стехиометрия форм переноса определена спектроскопически – это гидроксиды (т.е. As(OH)₃, В(OH)₃, Si(OH)₄ и т.д.).

Термодинамика позволяет рассчитать величины растворимости оксидов в пару, если известны термодинамические свойства гидроксидов в состоянии идеального газа и их коэффициенты фугитивности как функции температуры и давления $\phi_2^\infty(T, P)$. Для реакции растворения $\text{MeO(тв)} + n\text{H}_2\text{O(г)} = \text{MeO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n(\text{г})$ при заданных T и P справедливо следующее выражение для константы равновесия:

$$\ln K^\circ(T) = \ln \frac{Y_2 \cdot (P/P^\circ) \phi_2^\infty}{(f_1)^n} - \frac{V(\text{MeO}_{\text{тв}}) \cdot (P - P^\circ)}{RT},$$

где Y_2 обозначает мольную долю металла в паровой фазе, f_1 – фугитивность чистой воды, ϕ_2^∞ – коэффициент фугитивности растворенной формы при бесконечном разбавлении в воде, V – мольный объем твердой фазы, $P^\circ = 0.1$ МПа – стандартное давление.

Величины K° могут быть рассчитаны из термохимической информации по соотношению $-RT \ln K^\circ = g_T(\text{MeO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n(\text{г})) - g_T(\text{MeO}(\text{с})) - g_T(\text{H}_2\text{O}(\text{г}))$, где g_T – энергии Гиббса соединения при стандартном давлении. Заметим, что, как правило, термодинамические свойства гидроксидов в состоянии идеального газа неизвестны. Оценка коэффициентов фугитивности

АКИНФИЕВ И ПЛЯСУНОВ: О ПРОБЛЕМАХ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ

растворенных гидроксидов в настоящей работе выполнена по уравнению, следующему из вириального уравнения состояния [Prausnitz et al., 1999]:

$$\ln \phi_2^\infty = \frac{2B_{12}}{V_1} - \ln \frac{PV_1}{RT},$$

где B_{12} – второй смешанный вириальный коэффициент для газофазного взаимодействия гидроксид – вода, а V_1 – мольный объем чистой воды. В настоящей работе оценка B_{12} выполнена по соотношению $B_{12} \approx k \cdot B_{11}$, где B_{11} – второй вириальный коэффициент воды [Harvey and Lemmon, 2004] и k принято равным числу гидроксидных групп и атомов кислорода в молекуле растворенного оксида или гидроксида.

В качестве примера на рис. 1 показаны величины растворимости кварца в пару воды для ряда давлений, рассчитанные в предположении существования единственной формы $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{г})$, в сравнении с имеющимися экспериментальные данными. Необходимые величины термодинамических свойств $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{г})$ взяты по работе [Plyasunov, 2011]. Как видно, согласие эксперимента и расчета вполне удовлетворительное.

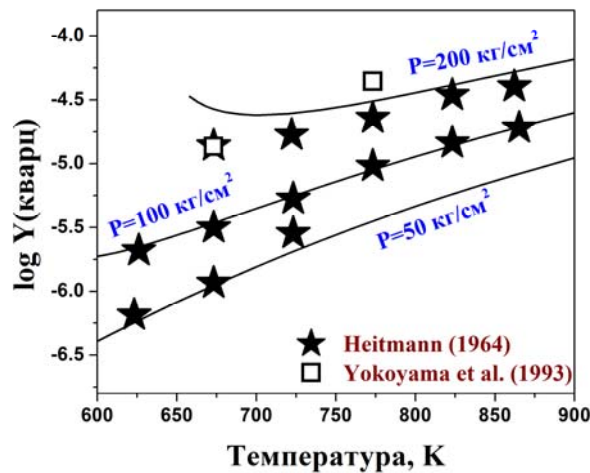


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные величины растворимости кварца в пару воды

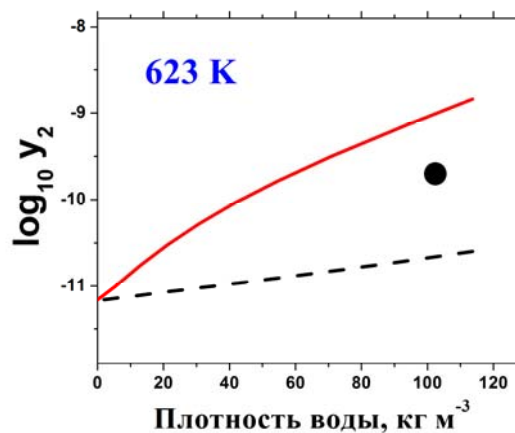


Рис. 2. Расчетные величины растворимости $\text{ZnO}(\text{кр})$ в пару воды при 623 К в сравнении с экспериментальным значением при 16 МПа [Bénézech et al., 2002]. Штриховая линия показывает

АКИНФИЕВ И ПЛЯСУНОВ: О ПРОБЛЕМАХ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ

расчетные значения, полученные в предположении образования единственной формы $Zn(OH)_2(g)$, а сплошная линия отвечает расчету для случая образования в пару форм $Zn(OH)_2(g)$, $Zn(OH)_2 \cdot H_2O(g)$ и $Zn(OH)_2 \cdot (H_2O)_2(g)$

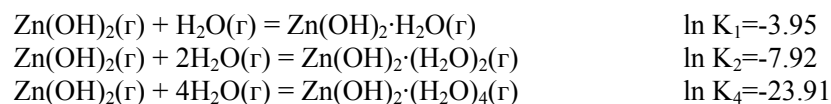
В то же время расчетная растворимость $ZnO(тв)$ в пару воды при 623 К в предположении образования единственной формы $Zn(OH)_2(g)$, показанная штриховой линией на рис. 2, примерно на порядок ниже, чем экспериментальная величина при 16 МПа [Bénézeth et al., 2002].

Одна из возможных причин расхождения расчета и эксперимента состоит в том, что необходимо учитывать существование в паровой фазе кластеров типа $Me(OH)_n \cdot (H_2O)_m$. Таким образом, была поставлена задача расчета методами квантовой химии термодинамических свойств такого рода кластеров в состоянии идеального газа в широком диапазоне температур, и на этой основе оценке относительных констант устойчивости этих кластеров.

Квантовохимические расчеты проводились на основе функционала электронной плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP и набором базовых волновых функций 6-311G+(d,p) для «легких» атомов ($A < 79$ г моль⁻¹) и с использованием эффективного корового потенциала LANL2DZ для $A > 79$ г моль⁻¹.

В результате расчетов получено термодинамическое описание ряда компонентов $Me(OH)_n \cdot (H_2O)_m$ в состоянии идеального газа, пригодное для широкого диапазона температур (273–1273 К).

Для системы $ZnO-H_2O$ такие расчеты выполнены для газообразных кластеров состава $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, $Zn(OH)_2 \cdot (H_2O)_2$ и $Zn(OH)_2 \cdot (H_2O)_4$. Для последовательных реакций гидратации гидроксида цинка в газовой фазе получены следующие величины констант равновесия при 623 К:



Распределение форм цинка в зависимости от плотности пара при 623 К показано на рис. 3 слева.

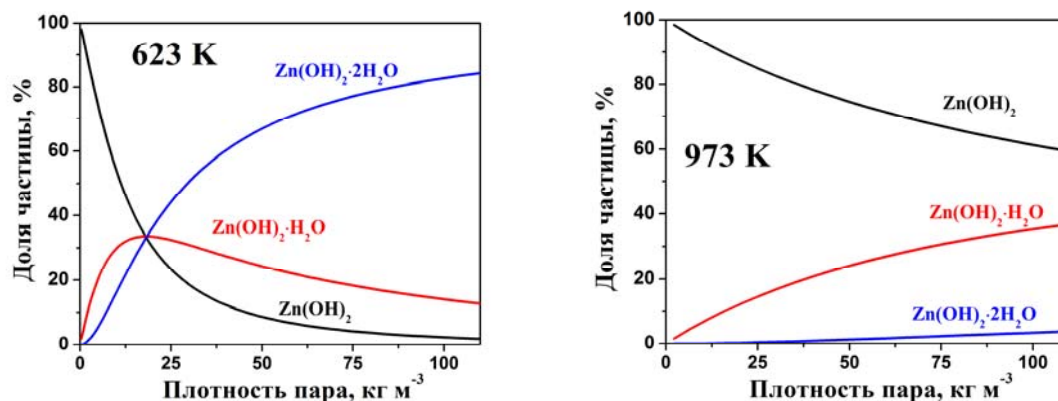


Рис. 3. Распределение форм цинка в пару воды при 623 К (слева) и 973 К (справа) в зависимости от плотности пара

Очевидно, что при 623 К негидратированный гидроксид преобладает только при весьма низких плотностях пара ρ_1 , при промежуточных значениях ρ_1 заметна доля моногидрата $Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, а при плотностях воды более 25 кг м⁻³ абсолютно преобладает дигидрат $Zn(OH)_2 \cdot (H_2O)_2$. Вклад тетрагидрата незаметен при всех рассмотренных условиях. Учет всех форм заметно увеличивает расчетную растворимость $ZnO(кр)$ в пару воды при 623 К (см. сплошную линию на рис. 2).

АКИНФИЕВ И ПЛЯСУНОВ: О ПРОБЛЕМАХ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ

Согласно расчетам, распределение форм цинка в пару воды сильно зависит от температуры, причем с ростом температуры очевидна дегидратация молекул. Например, при увеличении температуры до 973 К преобладающей формой цинка становится безводный гидроксид во всем диапазоне плотностей пара H_2O , 0–100 кг м^{-3} (рис. 3 справа).

Заключение

Анализ процессов переноса компонентов в газовой фазе требует знания стехиометрии форм переноса и их термодинамических свойств.

Методы квантовой химии позволяют рассчитать термодинамические свойства различных форм типа $\text{Me}(\text{OH})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ в состоянии идеального газа и оценить их относительную устойчивость.

Применение этих методов к системам $\text{Me}-\text{O}-\text{H}$ показало, что в газовой фазе стабильны не только гидроксиды, но и гидраты гидроксидов, причем во многих случаях вклад гидратов является преобладающим.

Учет всех форм металлов многократно увеличивает расчетную растворимость соединений в паровой фазе, часто улучшая согласие экспериментальных и расчетных величин.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 11-05-00786-а и 12-05-93107-НЦНИЛ_а.

Литература

Bénézeth, P., D.A. Palmer, D.J. Wesolowski, C. Xiao (2002). New measurements of the solubility of zinc oxide from 150 to 350°C, *J. Solut. Chem.*, 31, 947–973.

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

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.

Plyasunov, A.V. (2011). Thermodynamic properties of H_4SiO_4 in the ideal gas state as evaluated from experimental data, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 3853–3865.

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.

Yokoyama, C., A. Iwabuchi, S. Takahashi, K. Takeuchi K. (1993). Solubility of PbO in supercritical water, *Fluid Phase Equil.*, 82, 323–331.