

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ****Моченова Н.Н., Киселева И.А., Огородова Л.П., Бычков А.Ю., Димитрова О.В.**

(геол. ф-т МГУ)

*cryst_mnn@mail.ru*Ключевые слова: термодинамическое моделирование кристаллизации $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$.

В настоящей работе предпринята попытка термодинамического моделирования кристаллизации соединения $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ в гидротермальных условиях в системе $\text{PbCO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$, основываясь на экспериментальных данных. Данный метод позволил выделить области образования фаз и помог наметить путь, по которому можно вести целенаправленный синтез соединения. Предварительно была проведена серия экспериментов, и таким образом намечена схема полей кристаллизации $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$. Для теоретических расчетов потребовалось проведение предварительных термодинамических исследований $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ и определение термодинамических констант, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические свойства $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$

$\Delta_f H^\circ_{el}(298.15 \text{ K})^a$, кДж/моль	$S^\circ(298.15 \text{ K})^b$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ_{el}(298.15 \text{ K})^b$, кДж/моль
-3826.1 ± 9.2	319	-3576

^a – определено в данной работе;^b – оценено в данной работе.

Для термодинамического моделирования экспериментов была выбрана 7-компонентная система (Н-В-С-О-К-Вг-Рб). В модели учитывалось 7 твердых фаз ($\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$, PbO , PbCO_3 , H_3BO_3 , KBr , $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$, PbB_4O_7) и водного раствора, в котором задано образование 36 молекул, ионов и комплексов. Расчет равновесия проводился при помощи программного комплекса HCh [1]. Термодинамические свойства твердых фаз и компонентов водного раствора взяты из базы данных UNITHERM из того же пакета программ. Состав системы задавался в интервале поставленных экспериментов, но несколько шире с тем, чтобы максимально охарактеризовать область устойчивости фазы.

В отсутствии бора устойчив оксид свинца и церуссит. В отсутствии брома, устойчив только церуссит. При добавлении бора в присутствии KBr, идет реакция образования $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$:



Эта реакция, помимо концентрации бора и брома, зависит от pH и активности бикарбоната. Расчетные значения pH показаны на рис. 1. Все значения оказались слабощелочными, что соответствует карбонатному буферу и в области устойчивости $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ практически постоянны.

При соотношении, близком к стехиометрическому, для реакции (1) выход $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ наиболее полный. Расчетный максимальный выход фазы наблюдается при $\text{B}_2\text{O}_3 - 1500-2000 \text{ г/кг H}_2\text{O}$ и $\text{PbBr}_2 - 200 - 600 \text{ г/кг H}_2\text{O}$.

На рис.2 нанесены условия экспериментов, проведенных с учетом термодинамического моделирования, в которых были обнаружены хорошо образованные кристаллы $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$, пригодные для диагностики и определения свойств. Все они близки к границе исчезновения церуссита, то есть близки к стехиометрии реакции (1).

Сравнение результатов экспериментального и теоретического исследования системы показало, их идентичность, позволяя установить оптимальные условия получения фаз.

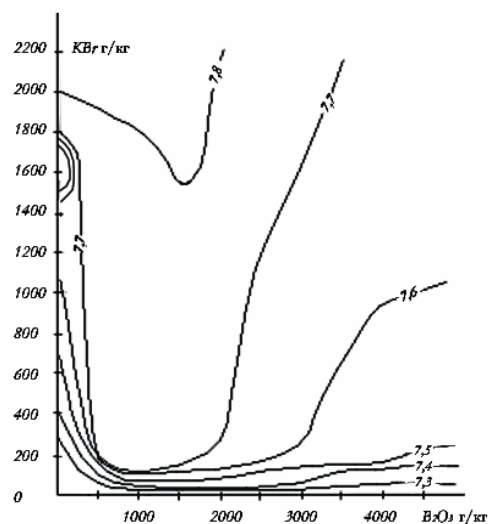


Рис.1. Расчетные значения pH при температуре 280°C для системы $\text{PbCO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$.

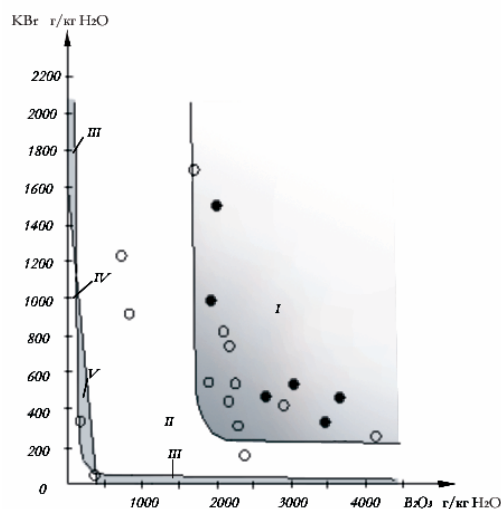


Рис.2. Расчетные фазовые ассоциации при температуре 280°C в зависимости от состава системы $\text{PbCO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$.

I – $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_{13}\text{Br}$, II – $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_{13}\text{Br}$ и церуссит (PbCO_3), III – церуссит (PbCO_3) и PbO , IV – PbO , V – $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_{13}\text{Br}$, церуссит (PbCO_3) и PbO .

○ данные экспериментов;

● данные экспериментов, проведенных с учетом термодинамического моделирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-33316)

Литература

1. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide //Australian Geol. Surv. Organization. Canberra. 1999. 56 p.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/mineral-21.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна