

Тема 4. Растворимость веществ в воде

Растворимость газов

Термодинамическое описание свойств газовой фазы

Свойства идеального газа описываются уравнением Клапейрона-Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

где p – давление, V – объем, m – масса, M – молекулярный вес, T – температура в кельвинах, R – универсальная газовая постоянная.

В идеальном газе молекулы газа рассматриваются как материальные точки, и их взаимодействие ограничивается упругими соударениями при тепловом движении молекул.

Реальные газы по своим свойствам отличаются от такого представления, для их описания требуются более сложные уравнения.

Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{\alpha}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

где V_m – мольный объем, b – собственный объем молекул газа, α – поправка на «пристеночный эффект». Уравнение Ван-дер-Ваальса удовлетворительно описывает свойства неполярных газов, но хуже воспроизводит свойства полярных газов (в т.ч. H_2O). Это указывает на необходимость более полного учета межмолекулярных взаимодействий. Было предложено много уравнений состояния газов, дополняющих и расширяющих уравнение Ван-дер-Ваальса. Наиболее популярно в геохимических исследованиях **уравнение Пенга-Робинсона** (1967):

$$\left(p + \frac{\alpha_0 \cdot \alpha(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \right) (V_m - b) = RT$$

где $\alpha(T) = \left(1 + m \cdot \left[1 - \sqrt{T/T_{cr}} \right] \right)^2$, $m = 0.375 + 1.542 \cdot \omega - 0.270 \cdot \omega^2$,

T_{cr} – критическая температура газа (или газовой смеси), ω – ацентрический фактор Питцера.

Свойства смесей газов.

Общее давление газовой смеси является суммой парциальных давлений ее компонентов:

$$p_{\text{общ}} = \sum_i p_i$$

Парциальное давление идеального газа определяется по уравнению:

$$p_i = X_i \cdot p_{\text{общ}}$$

где X_i – мольная доля газа в смеси.

Для реальных газов используется термин *летучесть* (*фугитивность*) – аналог понятия *активность* в водных растворах. Соответственно,

$$f_i = X_i \cdot \gamma_i \cdot p_{\text{общ}},$$

где γ_i – коэффициент летучести.

Растворимость газов в воде в идеальной системе описывается **законом Генри**:

$$m_i = k_{H_i} \cdot p_i ,$$

где m_i – мольная концентрация i -того растворенного газа, k_{H_i} – константа Генри этого газа

Для реального газа и реального водного раствора:

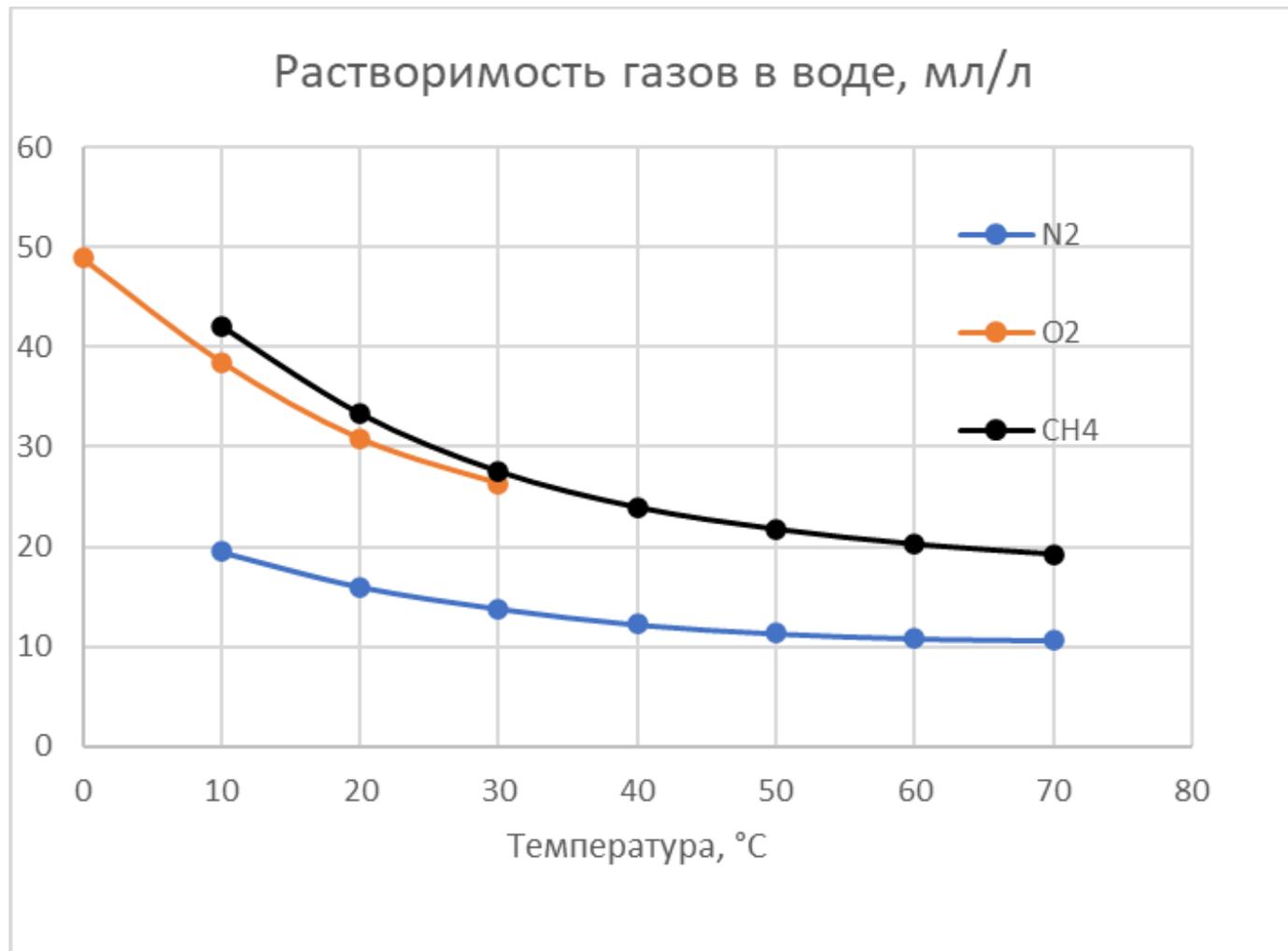
$$a_i = k_{H_i} \cdot f_i ,$$

где a_i - активность компонента в водном растворе,

f_i - летучесть (фугитивность) компонента в газовой смеси.

По величинам растворимости газы подразделяют на 3 группы:

	Примеры газов	Значения константы Генри
Плохо растворимые газы	H ₂ , O ₂ , He и другие благородные газы, N ₂ , CH ₄ и его гомологи	10 ⁻³ – 10 ⁻⁴
Хорошо растворимые газы (образуют слабые кислоты, которые диссоциируют в растворе)	CO ₂ , H ₂ S	~ 10 ⁻²
Кислые газы (в воде диссоциируют на ионы)	HCl, HF, SO ₂	> 1



Растворимость газов убывает с повышением температуры (рис.).

Вид зависимости константы Генри от температуры хорошо аппроксимируется уравнением:

$$\lg k_H = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Коэффициенты этого уравнения индивидуальны для газов и определяются экспериментально.

Растворение в концентрированных растворах.

Растворимость плохорастворимых газов в растворах электролитов снижается при повышении их концентрации (явление «высаливания»). Эта зависимость описывается **уравнением Сеченова**:

$$\lg \frac{N}{N_0} = -A_i \cdot I$$

где N_0 – растворимость в чистой воде, N – растворимость в растворе электролита, I – ионная сила раствора, A_i – коэффициент Сеченова, индивидуальный для газа. Для большинства газов коэффициент близок к 0,1 (у неполярных газов больше). С повышением температуры 100°С величины коэффициента Сеченова постепенно уменьшаются, а затем начинают расти.

Для хорошо растворимых и кислых газов зависимость от солености раствора имеет сложный характер вследствие взаимодействия продуктов растворения с веществом раствора.

Растворимость труднорастворимых минералов

Для анализа растворения труднорастворимых твердых веществ в воде используется подход классической равновесной термодинамики, основанный на законе действующих масс. Для реакции растворения минерала:



записывается уравнение константы реакции:

$$K_{\text{CaSO}_4} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{CaSO}_4}}$$

По определению, для индивидуальной фазы постоянного состава $a_{\text{CaSO}_4} \equiv 1$, и уравнение упрощается до вида: $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$.

ПР являются величинами теоретическими, и зависят только от Т и Р.

Распространенную в гидрогеологии и геохимии задачу определения равновесности раствора относительно минерала можно решить, рассчитав по наблюдаемому составу природной воды аналогичную величину, обозначаемую IAP (ion activity product):

$$IAP_{CaSO_4} = a_{Ca^{2+}_{\text{эмп}}} \cdot a_{SO_4^{2-}_{\text{эмп}}}$$

(значок эмп. подчеркивает, что это – наблюдаемые величины)

Если $IAP > PR$ – раствор пересыщен, и должно происходить осаждение твердой фазы;

Если $IAP = PR$ – раствор находится с твердой фазой в равновесии ;

Если $IAP < PR$ – должно происходить растворение твердой фазы.

В практике исследований часто используется производная величина - индекс насыщения Ω :

$$\Omega_i = \frac{IAP_i}{PR_i}$$

Следует иметь в виду, что пересыщение раствора ($\Omega > 1$) означает только потенциальную возможность осаждения. Оно не значит, что фаза обязательно кристаллизуется (например, из-за плохой кинетики кристаллизации, или из-за более быстрого осаждения другого минерала, и т.п.).

Аналогично, при $\Omega < 1$ минерал может растворяться инконгруентно, с образованием прочной пленки вторичных продуктов, препятствующих растворению.

Растворимость солей

Для описания и интерпретации растворимости хорошо растворимых минералов – солей в геологии и геохимии традиционно используются другие подходы, основанные на графическом анализе фазовых диаграмм растворимости. Причина этого – высокие концентрации получающихся водных растворов, не позволяющие использовать стандартные методы расчета коэффициентов активности в водных растворах, и соответственно, расчетного аппарата равновесной термодинамики. (Эта проблема была преодолена только в конце XX века благодаря появлению теории Питцера.)

Диаграммы растворимости солей, как показала М.В.Чарыкова (2003), топологически полностью совпадают с диаграммами плавкости, при замене интенсивного параметра T на активность воды a_w , рассматриваемой как вполне подвижный компонент.

Препятствием для использования солевых диаграмм является ограничение возможностей графической интерпретации числом независимых переменных – бинарных и тройных диаграмм. Для более компонентных систем приходится вводить различные формальные упрощения, например, проекции диаграммы на безводное основание, изображение концентрации водного раствора изолиниями, совмещение на диаграмме нескольких изотерм и т.д.

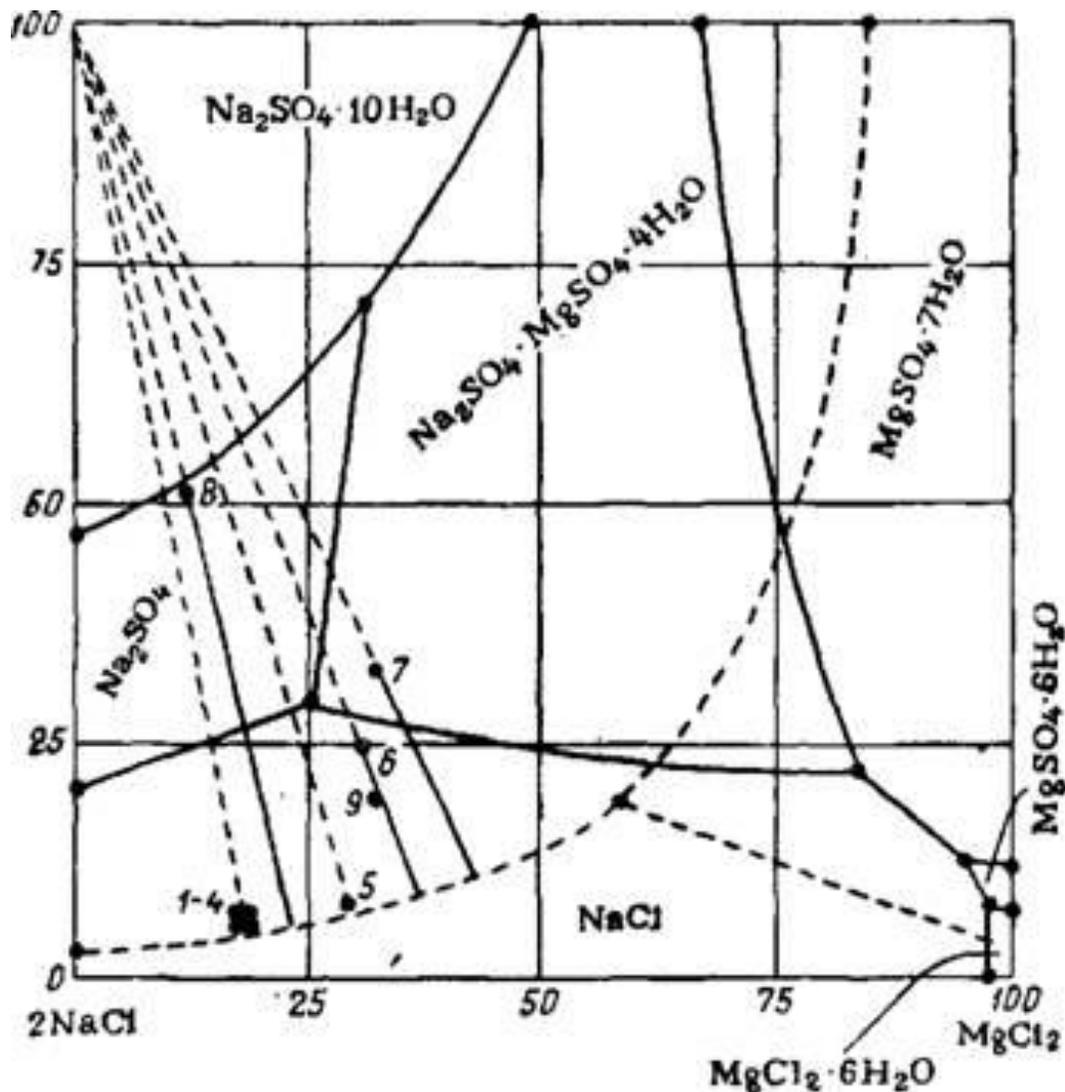


Диаграмма растворимости для взаимной системы Na, Mg || Cl, SO₄-H₂O при 25°C (проекция на безводное основание).

Штриховыми линиями показаны границы поля кристаллизации и пути кристаллизации тенардита Na₂SO₄ при 0°C.

Диаграмма является основой для понимания образования соляных месторождений морского генезиса.

Использовалась для отработки технологии получения сульфата натрия на промыслах залива Кара-Богаз-гол.

Диаграмма Йенеке для взаимной системы $\text{Na, K, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

По [Warren, 2013].

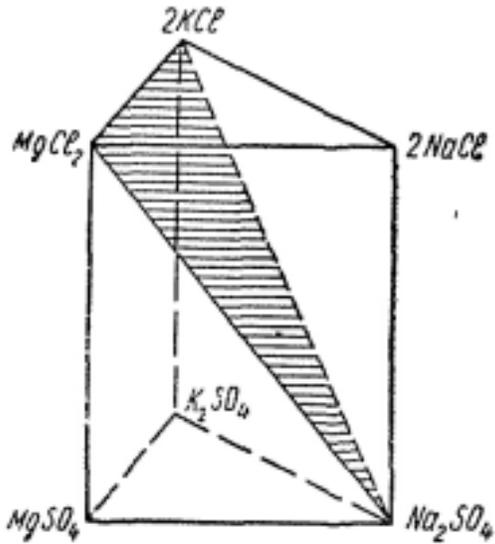


Диаграмма представляет собой центральную проекцию границ объема кристаллизации NaCl на диагональное сечение проекции 4-х-компонентной системы на безводное основание.

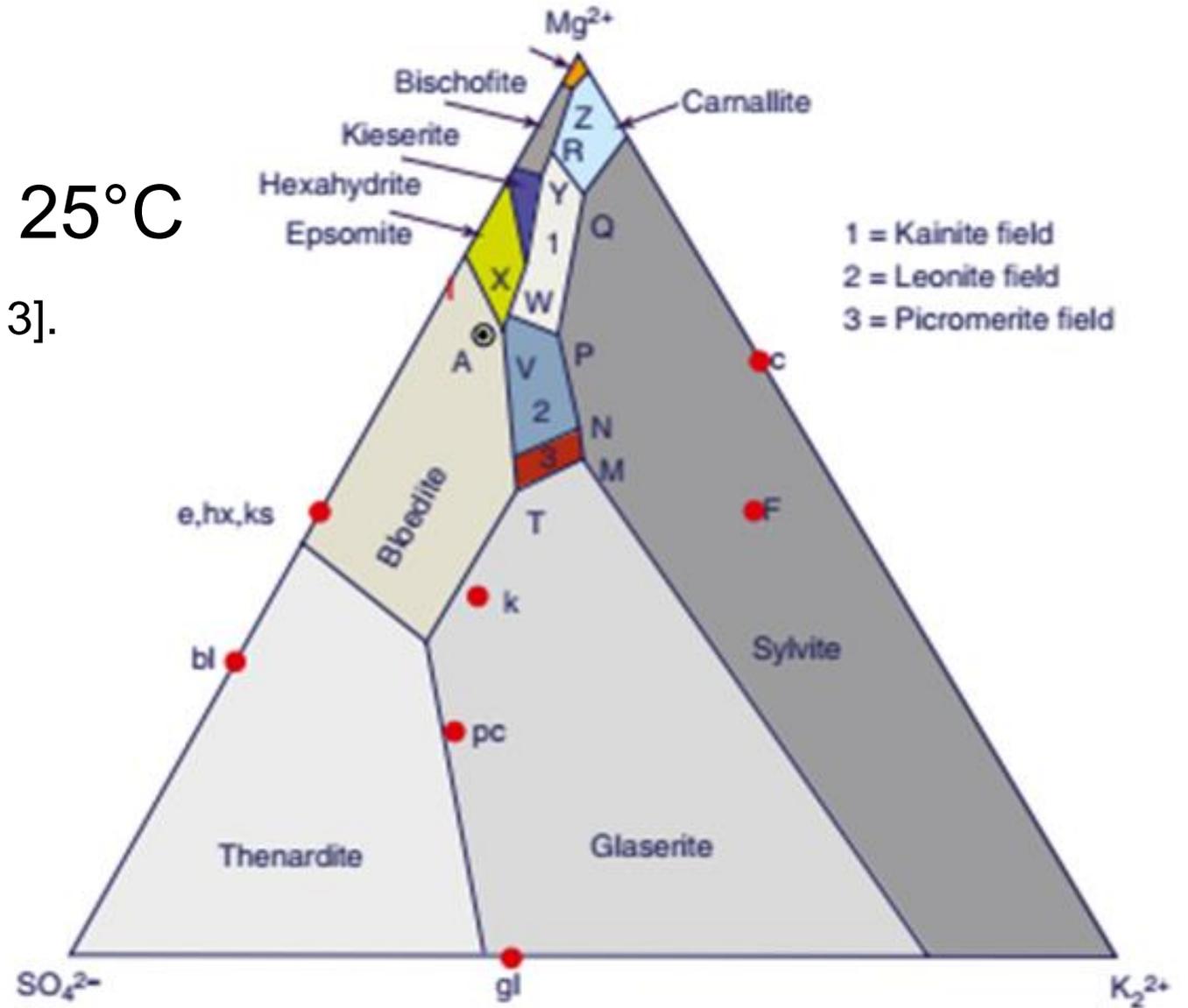


Диаграмма Йенеке является основой для понимания минералогии и генезиса калийных месторождений. Используется в технологиях переработки калийных руд.