

Determinación de las Propiedades Termodinámicas de la Solución Sólida (Ca,Co)CO₃ por DFT

/ J. GONZÁLEZ-LÓPEZ (1), R. GRAU-CRESPO (2), S. RUIZ-HERNÁNDEZ(3), A. JIMÉNEZ (1), N. DE LEEUW (3), A. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1*)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005 Oviedo (España)

(2) Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights, Reading RG6 6AD(UK)

(3) Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ(UK)

INTRODUCCIÓN

La ausencia de datos en la literatura científica sobre las propiedades de equilibrio de muchas soluciones sólidas es aún uno de los principales problemas al que debemos enfrentarnos cuando tratamos de comprender su comportamiento. Contar con un buen modelo termodinámico que explique los rangos de miscibilidad y la estabilidad de las composiciones intermedias es crucial para estudiar cualquier proceso de precipitación, crecimiento, disolución, desmezcla, transformaciones de fase etc. en el que intervengan soluciones sólidas. En muchos casos se ha acudido a los límites de miscibilidad naturales para elaborar un modelo aproximado. Sin embargo, se ha demostrado que estos límites pueden sobre- o sub-estimar el auténtico grado de miscibilidad termodinámica y llevar a interpretaciones erróneas. Los estudios experimentales tampoco están exentos de error y a veces han arrojado resultados controvertidos o incluso contrarios en función de la metodología aplicada. En ambos casos, la solución sólida puede precipitar muy lejos del equilibrio y en estas condiciones, los factores cinéticos pueden jugar un papel determinante abriendo o cerrando el hueco de miscibilidad termodinámico. (Prieto, 2009)

La solución sólida Co_xCa_{1-x}CO₃ es un claro ejemplo de esta situación. Basándose en datos sobre la extensión del hueco de miscibilidad entre calcita y esferocobaltita en la naturaleza, Glynn (2000) ha propuesto para este sistema un modelo de solución sólida regular según el cual únicamente las composiciones en las que $x < 0.05$ o $x > 0.095$ serían estables. Por otra parte, Katsikopoulos et al. (2008) han propuesto, en un trabajo experimental,

un hueco de miscibilidad más reducido y asimétrico: $0.16 < x < 0.95$.

Una tercera vía para tratar de encontrar mejores datos termodinámicos de soluciones sólidas es la modelización molecular, que ya ha sido aplicada con éxito en varios sistemas. En este trabajo se han utilizado técnicas de simulación *ab initio* basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y mecánica estadística para calcular las propiedades termodinámicas de la solución sólida (Ca,Co)CO₃.

MÉTODO

La estrategia para el cálculo ha sido ha sido puesta en práctica en diversos trabajos previos sobre soluciones sólidas de carbonatos (Ruiz-Hernandez et al., 2010; Wang et al., 2011). Las etapas que se siguen hasta obtener el resultado final pueden esquematizarse en los siguientes pasos:

- A partir de los datos estructurales de uno de los extremos puros de la solución sólida se genera una supercelda en la que Ca²⁺ y Co²⁺ son sustituidos en un cierto rango de proporciones. Cada proporción se corresponde con una determinada composición. En este caso, se ha confeccionado una supercelda a partir de la celda hexagonal de la calcita, con dimensiones 2ax2bx1c. Esta celda contiene 24 grupos CO₃²⁻. La Tabla 1 recoge las composiciones que han sido consideradas.

- Para cada proporción de sustitución son posibles diferentes configuraciones; es decir, diferentes posibilidades de hacer la sustitución en la supercelda. Estas configuraciones son analizadas con un programa realizado al efecto que identifica y selecciona únicamente las que son no-equivalentes por simetría.

Cuando el grado de sustitución es pequeño, el número de configuraciones no-equivalentes también es reducido. Sin embargo, a medida que aumenta el grado de sustitución, este número crece de forma exponencial, por lo que el método es inviable para el cálculo de composiciones muy intermedias. La Tabla 1 muestra el número de configuraciones equivalentes y no-equivalentes que se han considerado.

Contenido de la supercelda	Composición X(CoCO ₃)	N
Ca ₂₄ (CO ₃) ₂₄	0	1
Ca ₂₃ Co ₁ (CO ₃) ₂₄	0,042	1
Ca ₂₂ Co ₂ (CO ₃) ₂₄	0,083	7
Ca ₂₁ Co ₃ (CO ₃) ₂₄	0,125	20
Ca ₂₀ Co ₄ (CO ₃) ₂₄	0,167	102
Ca ₁₉ Co ₅ (CO ₃) ₂₄	0,208	102
Ca ₁₈ Co ₆ (CO ₃) ₂₄	0,250	20
Ca ₁₇ Co ₇ (CO ₃) ₂₄	0,292	7
Ca ₁₆ Co ₈ (CO ₃) ₂₄	0,333	1
Ca ₁₅ Co ₉ (CO ₃) ₂₄	0,375	1

Tabla 1. Sustituciones Ca-Co exploradas en la supercelda y sus correspondientes composiciones en fracción molar de CoCO₃. N indica el número de configuraciones no equivalentes por simetría que existe para cada composición.

- Mediante técnicas de modelización molecular, se calcula la energía de cada configuración seleccionada. A partir del espectro de resultados, se obtienen las propiedades termodinámicas aplicando métodos de mecánica estadística. En este trabajo, las energías se han calculado con técnicas DFT utilizando el programa VASP y para el tratamiento estadístico, un programa específico (Grau-Crespo et al. 2009).

RESULTADOS

Para un análisis más racional de los resultados, se estudió en primer lugar el coste energético de sustituciones de Co por Ca en calcita y de Ca por Co en esferocobaltita en proporciones muy pequeñas, 0,042 de fracción molar. La energía necesaria para la sustitución Co-Ca en esa proporción en la estructura de calcita es de 24,1 KJ/mol, un orden de

palabras clave: Carbonato de calcio, Precipitación, Selenito, Vaterita.

key words: Calcium carbonate, Precipitation, Selenite, Vaterite.

magnitud mayor que la energía térmica (RT) a temperatura ambiente, por lo que la incorporación de Co en calcita es energéticamente muy desfavorable. Más costosa aún es la sustitución de Ca-Co en la esferocobaltita, que alcanza valores de 42,9 KJ/mol. Este resultado es coherente con las consideraciones que pueden hacerse basándose en el tamaño de los radios iónicos de Co^{2+} y Ca^{2+} que difieren en más de un 26% y apuntan hacia un hueco de miscibilidad amplio y asimétrico. Según los cálculos presentados aquí, las composiciones intermedias halladas en la naturaleza o sintetizadas en el laboratorio (hasta $x=0.33$) han de ser metaestables.

Un segundo resultado se ha obtenido calculando las entalpías de las soluciones sólidas que aparecen en la tabla 1 para configuraciones totalmente desordenadas. A partir de los resultados producidos en la modelización se han calculado las entalpías de mezcla que se muestran en la figura 1. Como puede verse, tanto la sustitución de Co en calcita como la de Ca en esferocobaltita son fuertemente endotérmicas.

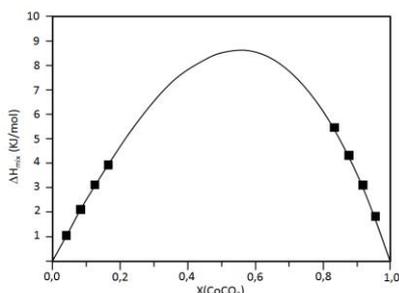


fig 1. Entalpías de mezcla de las soluciones sólidas $(\text{Ca,Co})\text{CO}_3$ completamente desordenadas. Los datos aparecen ajustados a una función de Guggenheim.

Del ajuste de los datos a una función de Guggenheim se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta H_{\text{mix}} = x(1-x)[34,0 + 7,7(2x-1)]$$

El cálculo de las configuraciones completamente ordenadas siguiendo un patrón similar al de la dolomita también puede resultar de interés. La ordenación en la que los iones que se sustituyen alternan en planos paralelos a (0001) no es infrecuente en carbonatos de tipo calcita, aunque no se ha observado en la solución sólida calcita-esferocobaltita. Para explorar la posible tendencia a la ordenación, se han calculado las energías de diferentes configuraciones en las que todas las posiciones catiónicas de un plano (0001) son del mismo tipo; es decir, bien todos Ca^{2+} o bien todos Co^{2+} . Con esta condición, en

una supercelda $2 \times 2 \times 1$, las composiciones $\text{Co}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ posibles son aquellas en las que $x=1/12, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6$ y $11/12$. Además, el orden ideal (0001) iguales se disponen a la mayor distancia posible en la estructura, alternando con los de composición contraria.

Los resultados de la modelización que aparecen en la figura 2, muestran que esta ordenación es la más favorable desde el punto de vista entálpico. Aunque otros patrones de ordenación son posibles, este es el que muestra menor entalpía.

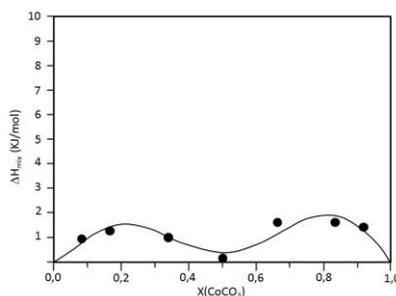


fig 2. Entalpías de mezcla de las soluciones sólidas $(\text{Ca,Co})\text{CO}_3$ completamente ordenadas. Se conservado la misma escala vertical en la fig.1.

Para el buen ajuste de estos resultados a una función de Guggenheim es necesario emplear 4 parámetros de ajuste. La ecuación resultante es:

$$\Delta H_{\text{mix}} = x(1-x)[1,66 + 33,14(2x-1)^2 + 5,15(2x-1)^3 + 23,63(2x-1)^4]$$

Este valor menor de la entalpía no implica necesariamente que las configuraciones ordenadas sean menos estables, puesto que la entropía puede jugar un papel determinante en la energía libre. La importancia de este término entrópico es mayor a temperaturas elevadas, por lo que cabe esperar que únicamente sean menos energéticas las configuraciones ordenadas en temperaturas para las que el término entálpico es dominante.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

A partir de las entalpías obtenidas por modelización, podemos deducir que la solución sólida $\text{Co}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ tiende a presentar un amplio hueco de miscibilidad asimétrico. Sin embargo, la extensión de este hueco con la temperatura no puede ser determinada sin conocer el término entrópico de la energía libre de mezcla. Si asumimos que este es ideal, pueden obtenerse las funciones de energía libre de mezcla para diferentes temperaturas y a partir de ellas, los huecos de miscibilidad y las

curvas de descomposición espinodal.

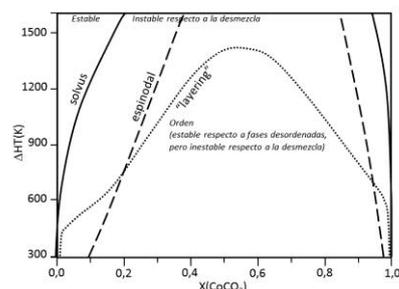


fig 3. Diagrama de fases propuesto para $(\text{Ca,Co})\text{CO}_3$

La figura 3 presenta el diagrama de fases obtenido de este modo para la solución sólida $(\text{Co,Ca})\text{CO}_3$. Se observa un hueco de miscibilidad muy extenso y asimétrico, incluso para altas T. Por otra parte, el diagrama también muestra que las fases ordenadas según el patrón de la dolomita (etiquetadas "layering" en el diagrama), no son termodinámicamente estables aunque no puede descartarse que pueda darse un cierto orden parcial.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO-13-CGL2013-47988-C2-2-P)

REFERENCIAS

Glynn P. (2000): Solid-solution solubilities and thermodynamics: sulfates, carbonates and halides. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40,481-511.

Grau-Crespo R., Smith K. C., Fisher T. S., De Leeuw N. H., Waghmare U. V. (2009): Thermodynamics of hydrogen vacancies in MgH_2 from first-principles calculations and grandcanonical statistical mechanics. *Physical Review B* 79,144117.

Katsikopoulos D., Fernández-González A, Prieto C. and Prieto M. (2008): Co-crystallization of Co (II) with calcite: implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. *Chemical Geology*. 254, 87-100.

Prieto (2009): Thermodynamics of solid solutions-aqueous solutions systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70, 47-86.

Ruiz-Hernandez S., Grau-Crespo R., Ruiz-Salvador A., De Leeuw N. (2010): Thermochemistry of Sr incorporation in aragonite from atomistic simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1320-1328.

Wang Q., Grau-Crespo R., de Leeuw N. H. (2011): Mixing thermodynamics of the calcite-structured $(\text{Mn, Ca})\text{CO}_3$ solid solution: a computer simulation study. *The Journal of Physical Chemistry B* 115, 13854-13861.