

Р. Б. Добротин, Г. И. Новиков

ТЕРМОДИНАМИКА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА В КОНДЕНСИРОВАННОМ И ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Мы попытаемся рассмотреть некоторые вопросы термодинамики фосфатов и фосфорной кислоты. Следует отметить, что по сравнению с другими неметаллами начала Системы соединения фосфора изучены термодинамически счень слабо. Как мы увидим, определенным подспорьем может служить термодинамика фосфорорганических соединений. Наши расчеты и оценки опирались на фундаментальные современные справочники [1—4] и некоторые оригинальные работы.

Начнем с рассмотрения вопроса об энергии единичных и кратных связей фосфора с кислородом.

Изолированная двойная связь $P=O$, присутствующая во многих оксигалогенидах типа $X, X' XPO''$ (здесь $X, X'X''$ — атомы галогенов), может служить основой для оценки энергии $\varepsilon(P=O)$. Расчет проведен нами в предположении о тождестве энергии фосфор—галоген в данном соединении и соответствующем пентагалогениде. Молекулу PO мы рассматриваем как представителя того же ряда X_3PO , но без заместителя (*).

Расчет дает значения энергии связи $\varepsilon(P=O)$, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Энергия двойной связи фосфор—кислород
в соединениях X, X', X'' , ккал

X, X', X''	F_3	F_2Cl	Cl_2F	Cl_3	Br_3	*
$\varepsilon(P=O)$	182	179	174	174	152	142—122
Электроотрицательность	4,0	3,7	3,3	3,0	2,6	2,1

Из табл. 1 хорошо видно, что $\varepsilon(P=O)$ не является постоянной и вполне закономерно меняется с изменением электроотрицательности заместителей X .

Энергию единичной связи можно получить, опираясь на данные по термодинамике эфиров фосфорной кислоты типа $RR'R''PO$, предполагая неизменность энергии связи $C-H$, $C-O$ и $C-C$ в соответствующих органических радикалах R, R', R'' . Энергия системы связей во фрагменте $\equiv O_3 \equiv P=O$ из данных по производным этила, *n*- и изопропила, *n*- и изобутила и $C_2H_5P(OH)_2$, по нашим оценкам, следующая:

$$Q_{PO_4} = 398 \pm 5 \text{ ккал.}$$

Подчеркнем, что речь идет не об ионе, а именно о нейтральном фрагменте молекулы.

Из Q_{PO} , легко вычислить значение энергии единичной связи $\epsilon(P-O)$, если предположить, что во фрагменте PO_4 связь $P=O$ имеет энергию, отвечающую электрсоотрицательности кислорода (3,5) согласно ряду табл. 1. Тогда $\epsilon(P-O)$ оказывается равной 74 ± 2 ккал.

Для решения ряда практических задач большое значение могут иметь данные по термодинамике газообразных соединений. Из энергии фрагмента PO_4 можно оценить термодинамические параметры газообразных фосфорных кислот. Результаты таких оценок приведены в табл. 2 (столбцы 3 и 5).

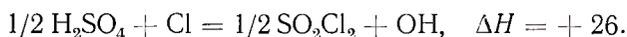
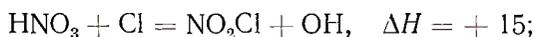
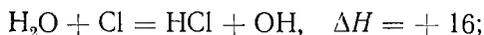
Таблица 2

Теплоты образования из простых веществ некоторых фосфорных кислот в виде твердых тел и газа, ккал

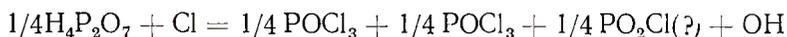
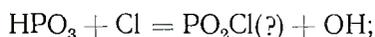
Соединение	Твердое	Газообразное		Теплота испарения	
		3	4	5	6
H_3PO_4	305,7	260	257	46	49
HPO_3	226,9	163	145	64	82
$H_4P_2O_7$	535,8	—	402	—	134

Термодинамические параметры газообразных фосфорных кислот ввиду их большой важности мы подтвердили с помощью другой системы оценок, основываясь на предположении, что энергетический эффект замещения гидроксильных групп на атом хлора в молекулах газообразных гидратов (кислот) родственных элементов будет приблизительно постоянной величиной.

Ниже приводятся использованные нами газофазные реакции и их тепловые эффекты (из имеющихся данных нами выбраны вещества, наиболее близкие по природе к оцениваемым), (ккал):



Приняв в качестве средней величины теплового эффекта такой реакции +21 ккал, на основе следующих реакций с участием газообразных фосфорных кислот:



мы оценили значения ΔH°_f , помещенные в табл. 2 (столбец 4 и 6).

Из данных табл. 2 можно сделать выводы о поведении фосфорных кислот в отношении к распаду. На графике (рис. 1) даны зависимости свободной энергии реакции распада ортофосфорной кислоты в конденсированном состоянии на газообразные P_4O_{10} и H_2O (линия 1) и газообразные PO_2 , H_2O и O_2 (линия 2). Обе реакции являются предельными случаями возможной схемы разложения, так как в процессе повышения температуры P_4O_{10} будет последовательно давать промежуточные формы P_4O_8 , P_4O_6 вплоть до PO_2 . На том же графике линия 3 отвечает процессу испарения фосфорной кислоты с переходом ее в гипотетическое

газообразное состояние. Из графика видно, что процесс распада $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ж})$ становится конкурентоспособным с процессом испарения в области температур, близких к 1000°C (1300°K). В этой области можно ожидать своеобразного «островка стабильности» $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{г})$ и существования ее молекулы в паре.

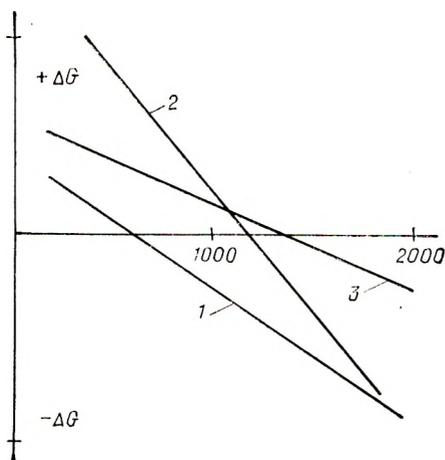
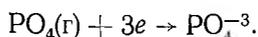


Рис. 1. Изменение свободной энергии реакций с участием H_3PO_4 :

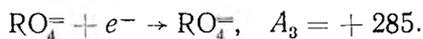
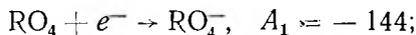
- 1 — $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ж}) = \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \frac{1}{4}\text{P}_4\text{O}_{10}$;
- 2 — $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ж}) = \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{PO}_2(\text{г}) + \frac{1}{4}\text{O}_2$;
- 3 — $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ж}) = \text{H}_3\text{PO}_4(\text{г})$.

Добавим к сказанному, что метафосфорная кислота в парах как будто бы менее стабильна и переходит в ортофосфорную с экзоэффектом порядка 40 ккал.

Приведенные выше оценки энергии связи фосфора с кислородом позволяют рассмотреть и некоторые вопросы термодинамики фосфатов в твердом состоянии. С этой целью мы в первую очередь обратимся к энергетике иона PO_4^{-3} . Из величины энергии фрагмента Q_{PO_4} можно вычислить величину энергии сродства к электрону по реакции



Используя энергию образования иона PO_4^{-3} из электростатических расчетов по энергии кристаллических решеток [5], мы пришли к величине $A = +157$ ккал. На аналогичный расчет для ионов RO_4 родственных элементов III периода дает: $A = +374$, -128 и -144 ккал для SiO_4 , SO_4 и ClO_4 соответственно. Как и следовало ожидать, для многозарядных ионов A имеет большое положительное значение, в то время как для одно- и двузарядных ионов присоединение электрона происходит с выделением энергии. Если допустить близость природы ионов типа RO_4 для $R = \text{Si}; \text{P}; \text{S}; \text{Cl}$, можно предположить, что порядок величин A при последовательном присоединении электрона таков:



Из сказанного следует, что присутствие в фосфатах иона PO_4^{-3} энергетически невыгодно, и, вероятно, реальный заряд группы в них заметно ниже 3. Если бы каким-либо образом удалось оценить энергию фрагмента PO_4 в фосфатах, то затем, сравнивая ее с оценкой сродства к электрону, можно было бы получить некоторую информацию о величине заряда на нем.

Для оценки энергии кислотного остатка в солях одним из нас

была предложена методика, основанная на предположении об энергетической близкости связи металл—кислород в твердых окислах и твердых солях [6]. Основываясь на известных данных по ΔH_f^0 фосфатов и соответствующих окислов металлов, мы оценили величину энергии связи фрагмента PO_4 в ряде фосфатов (табл. 3). Подчеркнем еще раз, что речь здесь идет не об ионе, а именно о фрагменте, так как расчет проведен только по энергиям связи. Из табл. 3 видно, что энергия Q_{PO_4} закономерно возрастает с ростом электроположительности металла.

При замене металла на органический радикал (эфирные кислоты) Q_{PO_4} становится минимальной. Заметим, что подобное соотношение имеется и для других кислот, причем порядок расположения металлов также сохраняется [6].

Таблица 3

Устойчивость фрагмента PO_4 в ортофосфатах (2)
и стабилизация под влиянием металла (3)

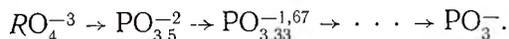
Металл фосфата	Q_{PO_4}	Δ
Na	536	138
Ba	524	126
Li	513	115
Sr	507	109
Ca	491	93
Mg	490	92
Sm	481	83
Cl	474	76
Pb	456	58
Zn	444	46
Al	437	39
Fe (III)	436	38
Bi	436	38
Эфир	398	0

Из табл. 3 видно, что разница между минимальной энергией фрагмента PO_4 и энергией в фосфате натрия довольно близка к величине первого сродства к электрону ($536 - 398 = 138$ ккал). Это обстоятельство, по нашему мнению, указывает на то, что стабилизация PO_4 при переходе от фосфатов менее активных металлов к фосфатам металлов более активных может действительно быть представлена как результат отрицательной ионизации (поляризации) в пределах заряда от 0 до -1 . Приняв, что энергия стабилизации в 140 ккал соответствует заряду -1 , можно энергетическую шкалу устойчивости PO_4 выразить в условных единицах — долях заряда. Шкала таких зарядов вместе со шкалой энергии помещена на рис. 2. На оси отмечены точки, отвечающие энергии некоторых фосфатов. Из рис. 2 видно, что металл уже такой активности, как Na, приводит к накоплению на PO_4 единичного отрицательного заряда. Заряд на PO_4 в случаях фосфатов Ca или Pb около $-0,5$, Al около $-0,25$ и т. д.

Присоединение более активного (электроположительного) металла (K, Rb, Cs) должно вызвать, вероятно, более или менее значительную дестабилизацию PO_4 ввиду накопления на нем большего, чем -1 , отрицательного заряда.

Отметим, что в тех случаях, когда ион PO_4^{-x} оказывается нестабильным, его упрочение может проходить, в частности, за счет полимеризации. Последнюю можно представить в виде образования ряда фраг-

ментов с последовательным уменьшением единиц заряда, приходящихся на каждый атом фосфора:



По данным работы [7] можно подсчитать энергию этих фосфатных фрагментов для солей натрия, лития, цинка и кальция. Результаты графически представлены на рис. 3, из которого видно, что по мере возрастания степени полимеризации у более активных металлов кривая

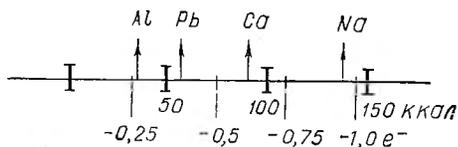


Рис. 2. Соотношение между условным зарядом и стабилизацией фрагмента PO_4 в фосфатах.

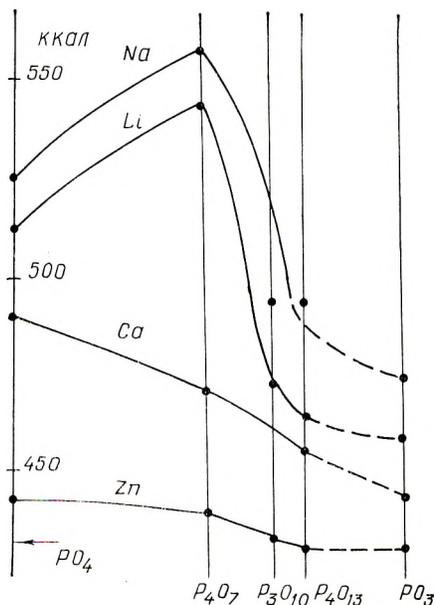


Рис. 3. Устойчивость полимерных форм фосфатов.

проходит через максимум, в то время как для менее активных она плавно опускается. Сказанное означает, что фрагмент PO_4 в фосфатах активных металлов (Li, Na) менее устойчив, чем полимерная форма, в то время как для менее активных металлов полимеризация не приводит к выигрышу энергии (Ca, Zn). Накопление термодинамических данных позволит в будущем подтвердить или отвергнуть сказанное.

В заключение отметим, что настоящее краткое сообщение было сделано с целью заострить внимание на вопросах термодинамики кислородных соединений фосфора. Хорошо известно, с каким большим трудом добываются здесь новые экспериментальные данные, поэтому очевидна необходимость широкого привлечения сравнительных методов оценки и теоретических обсуждений, позволяющих раскрыть картину химизма этих сложных и практически интересных соединений во всей ее полноте.

Литература

- [1] Термические константы веществ. Под ред. В. П. Глушко. Вып. 3 (N, P, As, Sb, Bi). М., 1968. [2] М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968. [3] Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., 1971. [4] К. С. Краснов, В. С. Тимошинин, Т. Г. Данилова, С. В. Хондожко. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. М., 1968. [5] Р. Г. Гребенщиков. Структурная аналогия и взаимосвязь физико-химических свойств в силикатных и модельных системах. Автореф. докт. дисс. АН СССР. Л., 1967. [6] Р. Б. Добротин. Энергетика форм химических соединений и Периодический закон. Автореф. докт. дисс. Бел. гос. ун-т. Минск, 1970. [7] T. R. Meadowcroft, F. D. Richardson. Transact. Farad. Soc., 59, 7 (1963).