УДК 536.7

А.И. Волков, доцент; И.М. Жарский, профессор; О.Н. Комшилова, доцент

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТОВ

Defined thermodynamic properties processes dehydratation of hydrates ortophosphates 3d-elements.

Изучение состояния воды в кристаллогидратах проводилось с использованием тензиметрического метода анализа, применение которого позволило непосредственно определить энергетические характеристики исследуемых процессов. Следует отметить, что этот метод достаточно чувствителен к структурным различиям кристаллогидратов, что нашло свое отражение в термодинамических характеристиках процесса дегидратации различных модификаций кристаллогидратов, например тетрагидратов трехзамещенного фосфата цинка [1].

Термодинамические характеристики реакций дегидратации гидратов фосфатов 3d-элементов приведены в табл. 1. Здесь же представлены рассчитанные суммарные изменения энтальпии и энтропии соответствующих процессов дегидратации с учетом стадийности реакций. Вследствие выделения различного числа молей воды и многостадийности процесса эти данные существенно различаются. Поэтому для сравнения термодинамических характеристик отдельных стадий реакций проведен их расчет на один моль воды (табл. 2).

Поскольку ΔH и ΔS величины экстенсивные, такой расчет приводит их к одной и той же массе и позволяет сопоставить полученные значения. Для данного типа реакций, характеризуемых экспоненциальной зависимостью равновесного давления пара воды от температуры, константа равновесия численно равна величине давления пара (из расчета на пробег реакции в один газовый моль H_2O):

$$K_p = P_{H_2O}.$$

Поэтому при вычислении термодинамических характеристик процесса можно воспользоваться логарифмической зависимостью давления пара от обратной температуры. Зависимость опытных данных $\lg p_{H_2O}$ от 1/T для рассматриваемых процессов является прямолинейной. Значения коэффициентов A и B для прямых вида $\lg p = A - B/T$, полученные обработкой экспериментальных значений методом наименьших квадратов (табл. 1), позволили определить изменение энтальпий и энтропий из расчета на пробег реакции в один «газовый моль» воды при температуре опыта (табл. 2). Пересчет этих значений для стандартных условий можно выполнить, если принять в первом приближении ΔC_p реакции равным изменению теплоемкости воды при переходе из твердого состояния в газообразное, поскольку разность изменения теплоемкости исходных гидратов и безводных фосфатов можно принять равной нулю. Если считать, что $\Delta C_p = -4.94$ Дж/моль·К в данном интервале температур, то

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_T^0 - \Delta C_p(T - 298);$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_T^0 - \Delta C_p \lg T/298.$$

Величины поправок, найденные таким образом, невелики и сравнимы с экспериментальными ошибками (табл. 2).

Таблица 1

Изменение термодинамических характеристик процессов дегидратации

Уравнение процесса	ΔH_T^0, кДж	ΔS_T^0, Дж/К	lg p =A–B/T	
			A	B
$[ScPO_4 \cdot 2 H_2O] \leftrightarrow [ScPO_4] + 2 (H_2O)$	138.99±6.19	233.23 ±7.66	8.97	3633
$[VOPO_4 \cdot 2 H_2O] \leftrightarrow [VOPO_4 \cdot H_2O] + (H_2O)$	46.28 ±1.17	112.68 ±2.26	8.77	2416
$[VOPO_4 \cdot H_2O] \leftrightarrow [VOPO_4] + (H_2O)$	60.17 ±2.85	134.06 ±4.69	9.89	3144
$[CrPO_4 \cdot 6H_2O] \leftrightarrow [CrPO_4 \cdot 4 H_2O] + 2 (H_2O)$	106.11 ±10.67	285.60 ±21.84	10.34	2772
$[Mn_3(PO_4 \cdot)_2 \cdot 6 H_2O] \leftrightarrow [Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3 H_2O]_I + 3(H_2O)$	156.02 ±10.08	405 93 ±20.08	9.96	2716
$[Mn_3(PO_4 \cdot)_2 \cdot 3 H_2O]_I \leftrightarrow [Mn_3(PO_4)_2] + 3(H_2O)$	173.85 ±7.95	395.76 ±11.17	9.86	3027
$[Mn_3(PO_4 \cdot)_2 \cdot 3 H_2O]_{II} \leftrightarrow [Mn_3(PO_4 \cdot)_2] + 3(H_2O)$	197.07 ±14.90	404.17 ±22.55	9.92	3431
$[Fe PO_4 \cdot 2 H_2O]_ф \leftrightarrow [Fe PO_4] + 2(H_2O)$	129.87 ±3.01	259.07 ±4.64	9.65	3393
$[Fe PO_4 \cdot 2 H_2O]_{пгт} \leftrightarrow [Fe PO_4] + 2(H_2O)$	139.08 ±3.01	283.34 ±4.90	10.28	3632
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2] + 4 (H_2O)$	209.70 ±5.19	504.59 ±9.79	9.47	2739
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2(H_2O)] + 2 (H_2O)$	101.59 ±6.78	245.10 ±12.84	9.28	2653
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2] + 2 (H_2O)$	131.63 ±7.36	265.68 ±11.25	9.82	3438
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] + 3 (H_2O)$	154 14 ±1.09	381.83 ±1.97	9.53	2685
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2] + (H_2O)$	69.58 ±7.45	137.07 ±10.67	10.04	3635
$[Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O] \leftrightarrow [Cu_3(PO_4)_2] + 2 (H_2O)$	125 02± 2 72	232.80 ±3.68	8.96*	3265*
$[Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [Ti(HPO_4)_2] + (H_2O)$	61.09 ±6.69	131.71 ±11.34	9.76	3191
$[Fe (H_2PO_4)_3 H_2O] \leftrightarrow [Fe (H_2PO_4)_3] + (H_2O)$	50.42 ±5.19	118.49 ±9.46	9.07	2634

*Даны коэффициенты уравнения lg p =A–B/T

Таблица 2

Термодинамические характеристики процессов дегидратации (на 1 моль (H_2O)г)

Уравнение процесса	ΔH_T^0, кДж·моль$^{-1}$ (H_2O)г	ΔS_T^0, Дж ·моль$^{-1}$ К$^{-1}$ (H_2O)г	ΔH_{298}^0, кДж·моль$^{-1}$ (H_2O)г	ΔS_{298}^0, Дж·моль$^{-1}$ К$^{-1}$ (H_2O)г	ΔG_{298}^0, Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$ (H_2O)г
$[ScPO_4 \cdot 2 H_2O] \leftrightarrow [ScPO_4] + 2 (H_2O)$	69.50± 4.39	116.57 ±5.44	70.7 ±4.6	119.7 ±5.4	35.1 ±5.0
$[VOPO_4 \cdot 2 H_2O] \leftrightarrow [VOPO_4 \cdot H_2O] + (H_2O)$	46.28 ±1.17	112.68 ±2.26	46.4 ±1.3	113.4 ±2.1	12.6 ±1.3
$[VOPO_4 \cdot H_2O] \leftrightarrow [VOPO_4] + (H_2O)$	60.17 ±2.85	134.06 ±4.69	60.7 ±2.9	135.6 ±4.6	20.1 ±3.3
$[CrPO_4 \cdot 6H_2O] \leftrightarrow [CrPO_4 \cdot 4 H_2O] + 2 (H_2O)$	53.05 ±7.57	142.80 ±15.48	53.1 ±7.5	143.5 ±15.5	10.5 ±8.8
$[Mn_3(PO_4 \cdot)_2 \cdot 6 H_2O] \leftrightarrow [Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3 H_2O]_I + 3(H_2O)$	52.00 ±5.82	135.31 ±11.59	52.3 ±5.9	136.0 ±11.7	11.7 ±6.7
$[Mn_3(PO_4 \cdot)_2 \cdot 3 H_2O]_I \leftrightarrow [Mn_3(PO_4)_2] + 3(H_2O)$	57.95 ±4.60	131.92 ±6.44	59.0 ±4.6	134.3± 6.3	18.8 ±5.0
$[Mn_3(PO_4 \cdot)_2 \cdot 3 H_2O]_{II} \leftrightarrow [Mn_3(PO_4)_2] + 3(H_2O)$	65.69 ±8.62	134.77 ±13.0	66.5 ±8.8	136.8 ±13.0	25.9 ±9.6
$[Fe PO_4 \cdot 2 H_2O]_{ф} \leftrightarrow [Fe PO_4] + 2(H_2O)$	64.94 ±2.13	129.54 ±3.31	65.7 ±2.1	131.4 ±3.3	26.4 ±2.5
$[Fe PO_4 2 H_2O]_{шт} \leftrightarrow [Fe PO_4] + 2(H_2O)$	69.54 ±2.13	141.67 ±3.47	70.3 ±2.1	143.5 ±3.3	27.6 ±2.5
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2] + 4 (H_2O)$	52.43 ±2.59	126.15 ±4.90	52.7 ±2.5	127.2 ±5.0	14.6 ±2.9
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2(H_2O)] + 2 (H_2O)$	50.79 ±4.81	122.55 ±9.12	51.0 ±5.0	123.4 ±9.2	14.2 ±5.9
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2] + 2 (H_2O)$	65.81 ±5.23	132.84 ±7.99	66.5 ±5.4	134.7 ±7.9	26.4 ±5.9
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] + 3 (H_2O)$	51.38 ±0.63	127.28 ±1.13	51.9 ±0.8	128.0 ±1.3	13.4 ±0.8
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [Zn_3(PO_4)_2] + (H_2O)$	69.58 ±7.45	137.07 ±10.67	70.8 ±7.5	139.3 ±10.9	28.9 ±8.4
$[Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O] \leftrightarrow [Cu_3(PO_4)_2] + 2 (H_2O)$	62.51 ±1.92	116.40 ±2.59	63.6 ±2.1	119.2 ±2.5	28.0 ±2.9
$[Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [Ti(HPO_4)_2] + (H_2O)$	61.09 ±6.69	131.71 ±11.34	61.5 ±6.7	133.5 ±11.3	21.8 ±7.5
$[Fe (H_2PO_4)_3 H_2O] \leftrightarrow [Fe (H_2PO_4)_3] + (H_2O)$	50.42 ±5.19	121.00 ±9.46	50.6 ±5.0	119.7 ±9.6	15.1 ±5.9

При анализе полученных термодинамических характеристик процессов дегидратации различных гидратов ортофосфатов 3d-элементов следует отметить, что изменение энтропии в реакциях данного типа того же порядка, что и ΔS^0 большинства процессов сублимации, т.е. 120–140 Дж/К. Кроме того, это позволяет утверждать, что энтропия гидратов превышает энтропию составляющих их индивидуальных конденсированных фаз – безводных фосфатов металлов и льда, что, очевидно, может быть связано с большой подвижностью молекул воды в гидрате по сравнению с молекулами воды в структуре льда.

Величина энергии Гиббса ΔG_{298}^0, характеризующая термодинамическую вероятность протекания реакции дегидратации, вполне закономерно изменяется с увеличением температуры (табл. 2). Во всех рассматриваемых случаях величина ΔG_{298}^0 для отдельных стадий реакций возрастает с увеличением температуры для гидратов различных фосфатов.

Сравнивая изменение энтальпии соответствующих процессов дегидратации, приведенных в табл. 2, следует отметить, что одни значения ΔH_{298}^0 – величины порядка 50 кДж/моль, другие – около 68 кДж/моль. Поэтому с этой точки зрения аналогично характеристике OH_x-группировок по их колебательным спектрам [2] допустимо использование терминов «сильносвязанная и слабосвязанная» кристаллизационная вода. Удаление сильносвязанной воды сопровождается существенной перестройкой структуры и характеризуется поэтому более высокими значениями тепловых эффектов. Удаление слабосвязанной воды не сопровождается столь существенной перестройкой структуры соли.

Кроме того, нами использовался [3] термин «адсорбированная вода». Наличие адсорбированной влаги достаточно определенно регистрируется тензиметрическим методом. Ее удаление не сопровождается никакими изменениями физико-химических свойств гидратов фосфатов.

Отметим, однако, что четкой границы между этими тремя понятиями, очевидно, не существует. Так, термодинамические характеристики процессов дегидратации у гидрата фосфата меди [3] близки между собой для адсорбированной и слабосвязанной кристаллизационной воды, а у однозамещенного фосфата железа эти характеристики близки для конституционной и сильносвязанной кристаллизационной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Изучение процесса термического разложения тетрагидратов трехзамещенного ортофосфата цинка // Журн. физ. химии. – 1976. –Т.50. –Вып.1. –С.284.

2. Волков А.И., Яглов В.Н. Некоторые особенности дегидратации гидратов ортофосфатов 3d-элементов. Сообщение III. ИК-спектроскопическое исследование состояния воды и энергетики водородных связей в гидратах // Химия и химическая технология. –Минск, 1977. –Вып.12. –С.17–26.

3. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Термодинамическое изучение процессов дегидратации кристаллогидратов трехзамещенного ортофосфата меди. Сообщение 1. Исследование $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ // Журн. физ. химии. –1976. –Т.50. –Вып.1. –С.284.

4. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Исследование кристаллогидратов ортофосфатов железа // Изв. высш. учебн. завед. Химия и химическая технология. –1976. –Т.19. –№8. –С.1278–1279.

5. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Исследование процесса дегидратации кристаллогидратов трехзамещенного ортофосфата железа // Журн. физ. химии. – 1976. –Т.50. –Вып.1. –С.284.