

УДК 536.7 + 661.632.721

А. Н. Мурашкевич, А. И. Тетеревков, А. А. Меженцев

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ
В СИСТЕМЕ
АМОРФНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ – ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА**

В литературе сведения об условиях получения конкретных соединений в системе аморфный диоксид кремния – фосфорная кислота часто носят противоречивый характер, а данные о термодинамических и кинетических закономерностях практически отсутствуют. В то же время перспективность использования силикофосфатных материалов в различных отраслях науки и техники предопределяет необходимость тщательного изучения условий и механизма протекания реакций в этой системе, в частности термодинамики таких реакций.

Настоящая работа посвящена изучению термодинамики реакций в системе аморфный диоксид кремния – фосфорная кислота в интервале температур $T = 300 \div 1300$ К.

В связи с отсутствием в литературе экспериментальных данных о термодинамических константах известных силико-

Таблица 1

Термодинамические свойства веществ

Соединение	Состояние	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$c_p = f(T)$, Дж/(моль·К)		$T_{пл}$, К
				a	b, $\times 10^3$	
SiO ₂ (аморф)	тв	901,40	46,80	55,90	15,40	298-2000
H ₃ PO ₄	ж	1251,06	146,51	129,58	35,29	298-1248
H ₂ O	г	241,80	188,70	30,00	10,70	373-2500
P ₂ O ₅	тв	1493,00	114,50	46,65	203,60	298-600
Si(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	тв	3245,20*	300,80*	144,20*	368,10*	298-600
Si(HPO ₄) ₂	тв	2959,10*	230,90*	78,00*	414,10*	298-600
SiP ₂ O ₇	тв	2667,50*	161,3*	184,10*	45,20	298-1300
Si ₂ P ₂ O ₉	тв	3562,70*	208,1*	111,70*	196,60*	298-1300
Si ₃ (PO ₄) ₄	тв	6235,60*	369,4*	452,60*	158,90*	298-1300
P ₂ O ₅	г	1448,20	197,60	120,50	32,00	700-1300
H ₃ PO ₄	г	1195,86	249,69	105,58	35,05	535-1248
H ₂ O	ж	286,00	70,00	52,96	47,65	273-373

Примечание. Звездочкой отмечены рассчитанные нами значения.

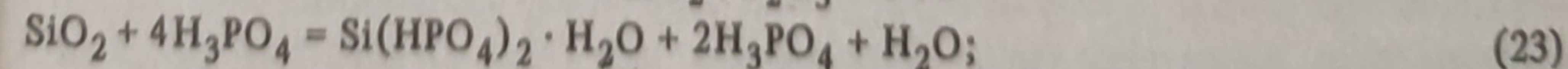
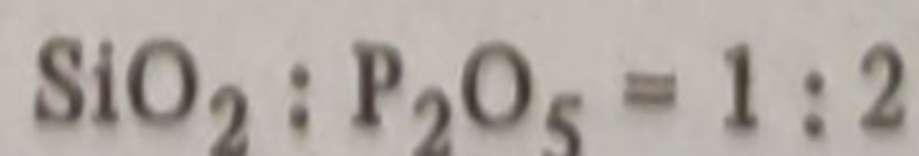
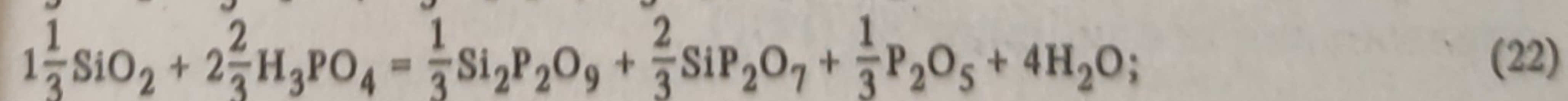
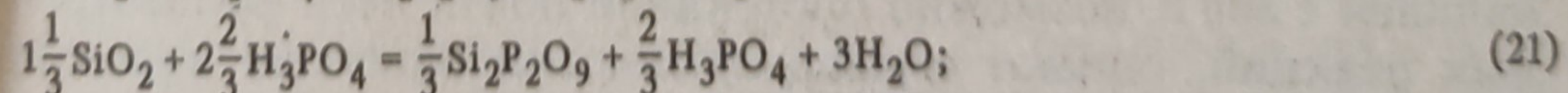
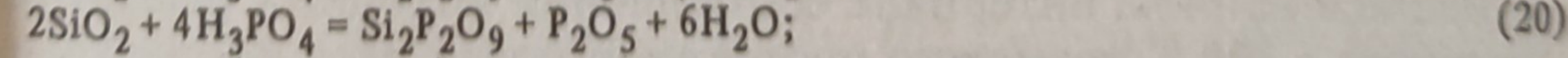
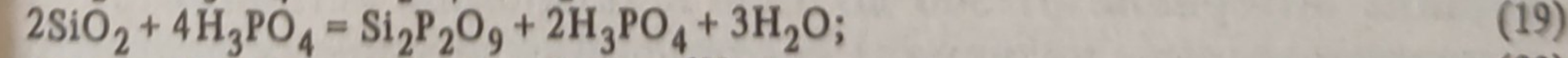
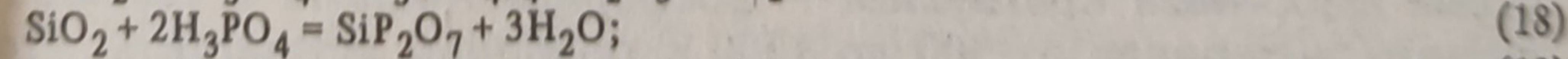
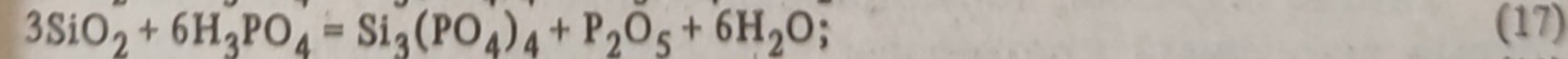
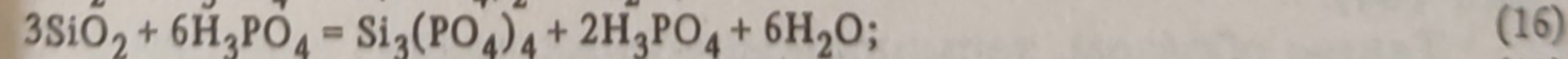
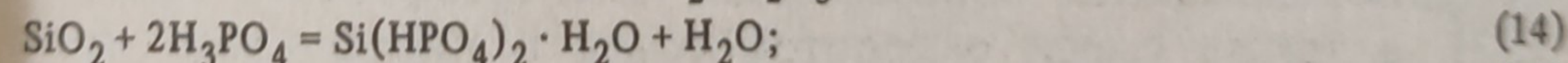
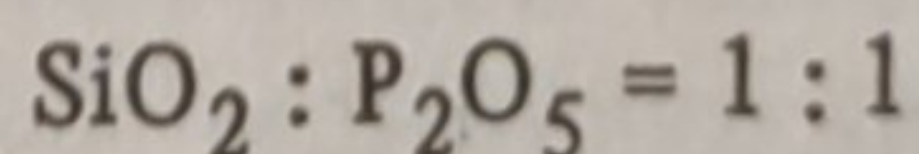
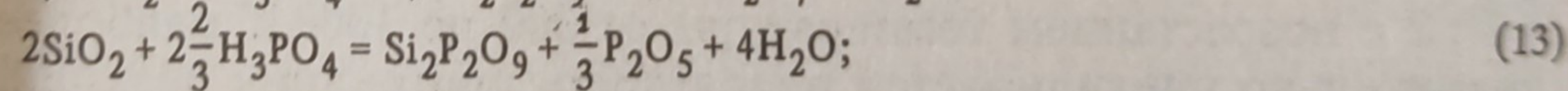
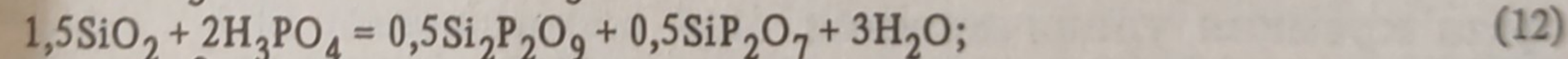
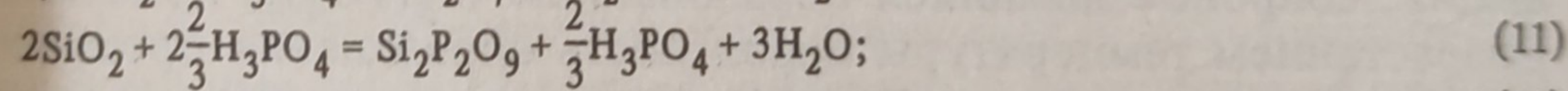
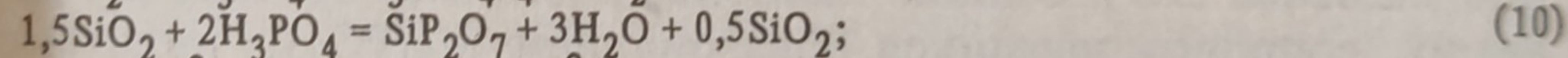
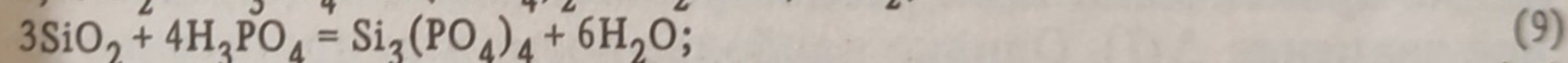
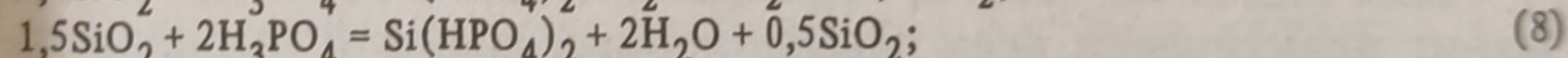
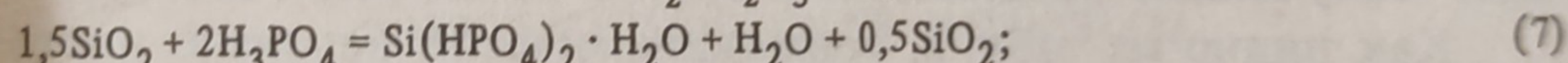
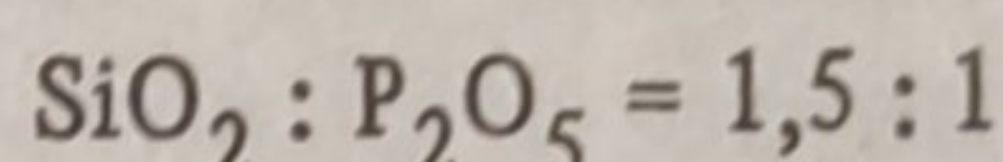
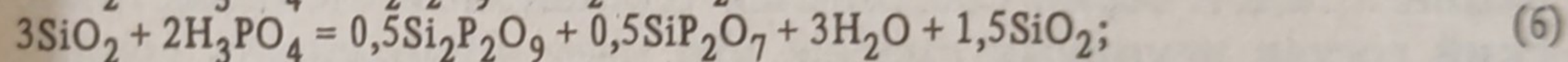
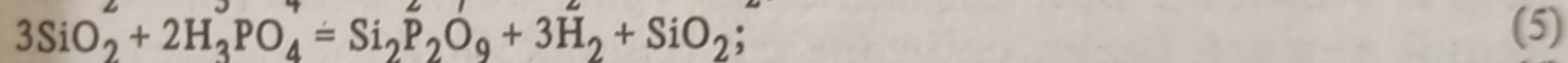
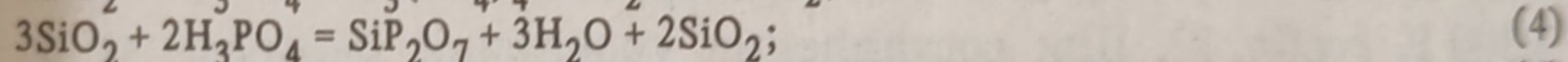
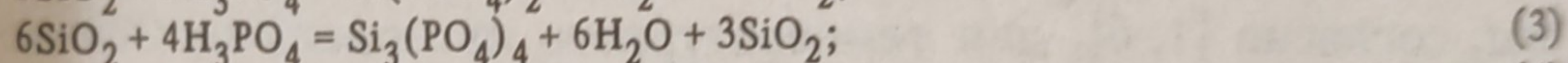
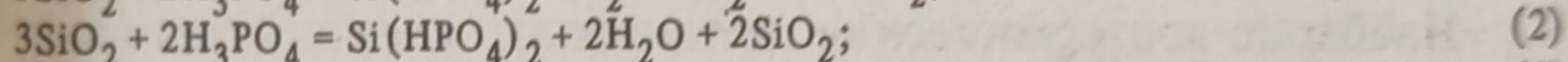
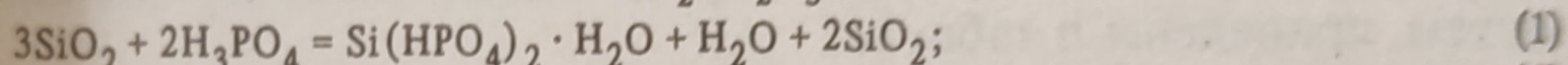
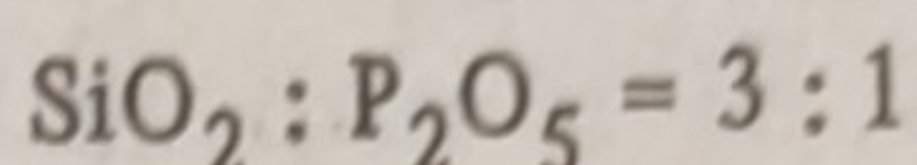
Таблица 2

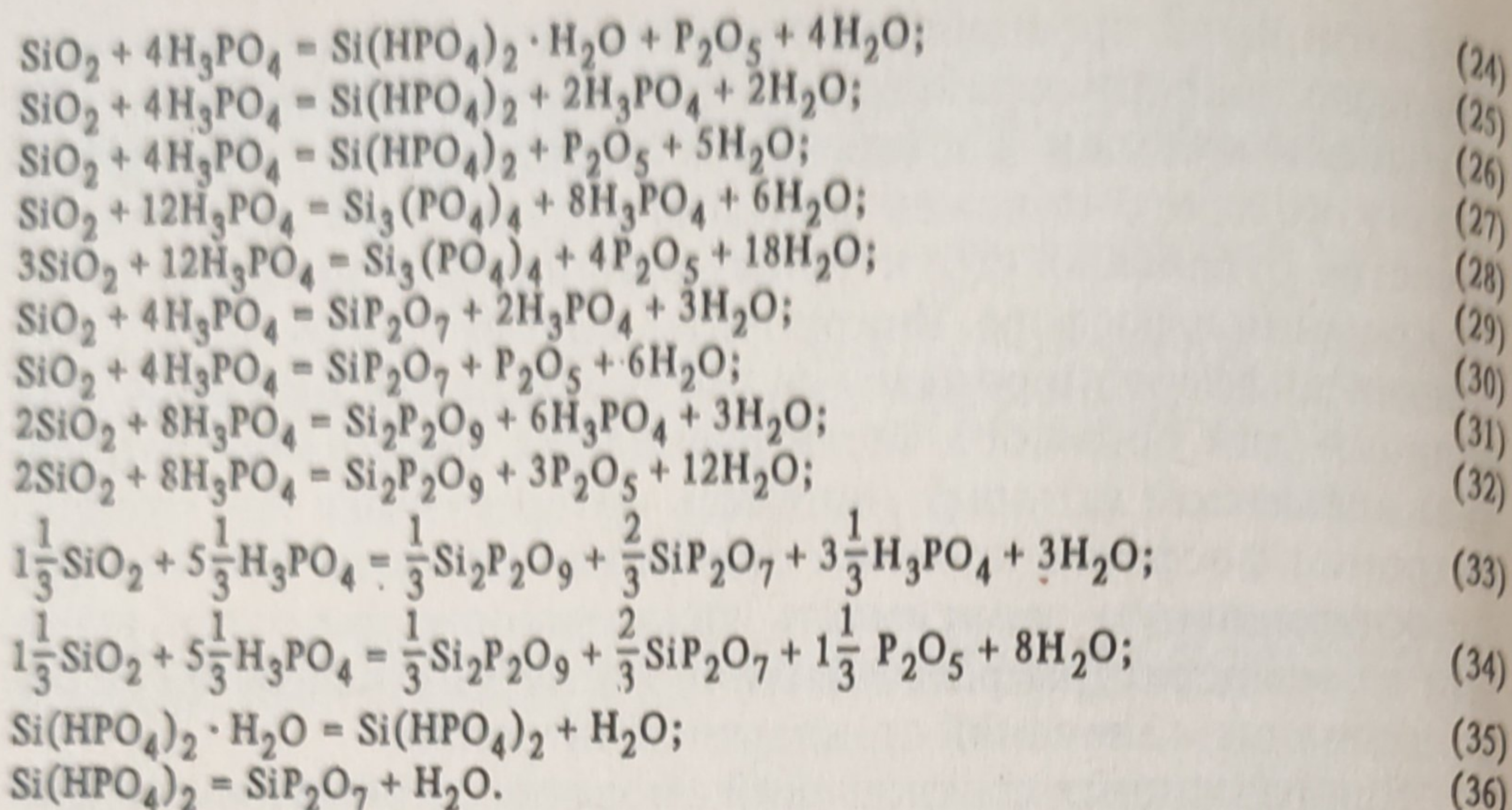
Значения ΔG_T° исследованных реакций

Номер реакции	Отношение SiO ₂ : P ₂ O ₅	$-\Delta G_T^{\circ}$, кДж/моль при температуре T, К					
		300	400	500	600	700	900
1	3 : 1	134,7	142,7	156,2	156,5	156,5	140,9
2	3 : 1	132,4	145,6	170,5	181,9	186,7	199,4
3	3 : 1	263,0	287,4	364,7	414,8	450,3	521,1
							1000
							1300
							134,7
							239,9
							664,9

фосфатов была предпринята попытка оценки этих величин с помощью известных приемов [1-4]. Значения энтальпии рассчитывали методом Бабушкина и Мчедлова-Петросяна [5], в основу которого положен принцип структурной аналогии. В качестве отдельных структурных единиц были выбраны оксиды кремния и фосфора. Инкременты энергии для оксидов определяли дифференцированно путем нахождения значений этих величин для большого числа различных соединений, составным элементом которых являлись интересующие нас оксиды. Энтропии фосфатов кремния оценивали методом Киреева [6]. Функциональную зависимость теплоемкости фосфатов кремния от температуры рассчитывали по методу Ландия [7] с использованием значений стандартной энтропии.

Для различных соотношений аморфного кремнезема и фосфорной кислоты рассматривались следующие реакции:





Исходные термодинамические величины, взятые из литературных источников [1, 8] и определенные нами расчетным путем, приведены в табл. 1.

Изобарно-изотермические потенциалы реакций вычислены, согласно [1, 6], для температурного интервала от 300 до 1300 К (табл. 2). При составлении уравнений химических реакций каждой серии соблюдался одинаковый стехиометрический состав исходных смесей, что дает возможность сравнивать полученные соединения и судить об их устойчивости.

Как видно из табл. 2, термодинамически вероятно протекание практически всех рассмотренных реакций (отрицательное значение ΔG). Однако наиболее возможно протекание реакций, сопровождающихся образованием $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$, причем с возрастанием температуры вероятность образования ортофосфата кремния увеличивается. При соотношении $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 2$ с возрастанием температуры от 300 до 1300 К наиболее значительно увеличивается вероятность протекания реакций, сопровождающихся образованием оксоортофосфата кремния (32), а также смеси оксоортофосфата и пирофосфата кремния (34).

Таким образом, термодинамический анализ реакций в системе аморфный кремнезем – фосфорная кислота в температурном интервале от 300 до 1300 К позволил установить, что в исследованном интервале соотношений исходных реагентов начиная с 300 К возможно протекание почти всех рассмотренных реакций, однако термодинамически наиболее вероятно образование соединения $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. — Л., 1977. — 392 с.
2. Вайвад Я. А. и др. Термодинамический анализ реакций в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_3\text{PO}_4$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—SiO}_2$ // Учен. зап. Латв. ун-та. — 1973. — № 182. — С. 101—108.
3. Lelong B. Contribution a l'etude des Systemes $\text{P}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ et $\text{P}_2\text{O}_5\text{—GeO}_2\text{—H}_2\text{O}$ // Ann. Chim. — 1964. — Т. 90. — Р. 229—260.
4. Makart H. Untersuchungen von Silikatphosphaten // Helv. Chim. Acta. — 1967. — Vol. 50. — S. 339—405.
5. Мчедлов-Петросян О. П., Бабушкин В. Н. О роли структурной аналогии и стехиометрии при термодинамическом исследовании силикатов // Кристаллография. — 1961. — Т. 16, № 6. — С. 933—936.
6. Бабушкин В. Н., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. — М., 1972. — 352 с.
7. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. — Тбилиси, 1962. — 208 с.
8. Мищенко К. П., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. — Л., 1974. — 200 с.