

В. Н. Яглов, Л. А. Маринова

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОСФАТОВ ПО ДАННЫМ ИХ РАСТВОРИМОСТИ

Литературные данные по термодинамическим характеристикам фосфатов немногочисленны. Сравнительно хорошо исследованы в этом плане только фосфаты некоторых щелочных и щелочноземельных металлов, для которых имеются экспериментальные данные по теплотам образования [1--5]. Калориметрически изучены также реакции растворения некоторых металлов в фосфорной кислоте или окислов металлов и пятиоксида фосфора в растворах других кислот. Таким образом, определены теплоты образования фосфатов алюминия, цинка, железа и марганца [4,6 - 8]. Для фосфатов остальных элементов термодинамические характеристики либо вообще отсутствуют, либо получены методами сравнительного расчета или по данным растворимости солей. Последний способ расчета представляет интерес для труднорастворимых фосфатов, так как для ряда фосфатов есть литературные данные по растворимости, а термодинамические характеристики отсутствуют. Вообще же определение теплот растворения и образования труднорастворимых солей по данным их растворимости является довольно простым и удобным способом, так как прямое определение теплот растворения в этом случае связано с экспериментальными трудностями. Вместе с тем Капустинским и Яцимирским [9] было установлено, что точность определения  $\Delta H_f^0$  этим методом составляет  $\pm 0,8$  ккал.

В настоящей работе вычислены стандартные термодинамические характеристики растворения и образования для 23<sup>x</sup> фосфатов с использованием литературных данных по произведению растворимости этих солей [7, 10 - 16] и термодинамических характеристик соответствующих ионов в растворе. Для шести фосфатов известны теплоты образования, определенные экспериментально. Это позволяет сопоставить рассчитанные и экспериментальные величины и, таким образом, оценить применимость данного метода для подобных расчетов.

Рассматривались средние и кислые двузамещенные фосфаты одно-, двух-, трех- и четырехвалентных металлов (табл. 1, 2). Для удобства записи схемы расчета общую формулу фосфатов можно изобразить в виде  $K_n A_m$ , где  $K$  -- катион металла или сложный катион;  $A$  -- фосфатный анион;  $n$  и  $m$  -- соответственно число катионов и анионов в молекуле соли.

Изобарно-изотермические потенциалы растворения  $\Delta G_p^{\circ}$  и образования  $\Delta G_f^{\circ} [K_n A_m]$  фосфатов рассчитывались по формулам:

$$\Delta G_p^{\circ} = - 4,575T \lg \text{ПР}; \quad (1)$$

$$\Delta G_f^{\circ} [K_n A_m] = n \Delta G_f^{\circ} \{K^{m+}\} + m \Delta G_f^{\circ} \{A^{n-}\} - \Delta G_p^{\circ}, \quad (2)$$

где  $\Delta G_f^{\circ} \{K^{m+}\}$  и  $\Delta G_f^{\circ} \{A^{n-}\}$  — стандартные изобарно-изотермические потенциалы ионов в растворе.

Теплота образования фосфата  $\Delta H_f^{\circ} [K_n A_m]$  может быть определена из уравнения

$$\Delta H_f^{\circ} [K_n A_m] = \Delta G_f^{\circ} [K_n A_m] - T \Delta S_f^{\circ} [K_n A_m], \quad (3)$$

где  $\Delta S_f^{\circ} [K_n A_m]$  — изменение энтропии в процессе образования одного моля фосфата из простых веществ.

Возможна и несколько иная схема расчета с использованием соотношений:

$$\Delta S_p^{\circ} = n S^{\circ} \{K^{m+}\} + m S^{\circ} \{A^{n-}\} - S^{\circ} [K_n A_m]; \quad (4)$$

$$\Delta H_p^{\circ} = \Delta G_p^{\circ} + T \Delta S_p^{\circ}; \quad (5)$$

$$\Delta H_f^{\circ} [K_n A_m] = n \Delta H_f^{\circ} \{K^{m+}\} + m \Delta H_f^{\circ} \{A^{n-}\} - \Delta H_p^{\circ}, \quad (6)$$

где  $\Delta S_p^{\circ}$  и  $\Delta H_p^{\circ}$  — энтропия и энтальпия процесса растворения фосфата, а  $S^{\circ} \{K^{m+}\}$ ,  $S^{\circ} \{A^{n-}\}$ ,  $\Delta H_f^{\circ} \{K^{m+}\}$ ,  $\Delta H_f^{\circ} \{A^{n-}\}$  — соответственно энтропии и энтальпии образования катиона и аниона в растворе,  $S^{\circ} [K_n A_m]$  — энтропия фосфата.

Из приведенных соотношений видно, что расчет теплот образования как в том, так и в другом случае невозможен без знания абсолютных энтропий фосфатов. Поскольку эксперимен-

Табл.1 Термодинамические характеристики растворения

Соединение	ПР ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta G_{298,p}^{\circ}$ ккал моль	$\Delta S_{298,p}^{\circ}$ э. е.	$\Delta H_{298,p}^{\circ}$ ккал моль	$\Delta G_{298,f}^{\circ}$ ккал моль
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$1,3 \cdot 10^{-20}$ [10]	27,1	-32	17,5	-215,3
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$ [10]	39,1	-201	-20,9	-922,4
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$ [10]	43,7	-247	-30,0	-636,2
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,0 \cdot 10^{-44}$ [15]	59,3	-182	5,2	-563,8
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-37}$ [11]	50,3	-236	-20,1	-490,5
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	$5,3 \cdot 10^{-31}$ [11]	41,3	-259	-35,9	-560,6
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,8 \cdot 10^{-35}$ [11]	47,4	-245	-25,6	-574,6
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,7 \cdot 10^{-33}$ [11]	44,4	-218	-20,6	-587,2
$\text{AlPO}_4$	$5,8 \cdot 10^{-19}$ [10]	24,9	-146	-18,6	-386,0
$\text{CrPO}_4$ (зел.)	$2,4 \cdot 10^{-23}$ [10]	30,8	-152	-14,5	-323,0
$\text{CrPO}_4$ (фиол.)	$1,0 \cdot 10^{-17}$ [10]	23,2	-152	-22,0	-315,4
$\text{FePO}_4$	$1,3 \cdot 10^{-22}$ [10]	29,8	-144	-12,6	-277,6
$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,67 \cdot 10^{-79}$ [14]	107,1	-549	-56,6	-1600,1

тальные величины  $S^{\circ}$  для большинства фосфатов отсутствуют, энтропия их была оценена по аддитивной схеме с системой ионных инкрементов [7]:

$$S^{\circ}[\text{K}_n\text{A}_m] = n S_{\text{K}^{m+}}^{\circ} + m S_{\text{A}^{n-}}^{\circ} \quad (7)$$

Расчет по уравнению (7) энтропии фосфатов, для которых есть литературные данные, показывает хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных величин (табл.1) и, таким образом, подтверждает применимость аддитивной схемы. Для двух модификаций фосфата хрома получено одно значение эн-

и образования средних фосфатов

$S_{298}^{\circ}$ э. е.	$\Delta H_{298, f}^{\circ}$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$		ПР ( $t = 50^{\circ}\text{C}$ )
	расчет	литературные данные	
32	-247	-236 [18]	$3,8 \cdot 10^{-21}$
58	979	-978( $\alpha$ ) [2]	$5,0 \cdot 10^{-33}$
57,6 [17]		-983( $\beta$ ) [2]	
		-986 [3] -981 [3]	
63	-691	-693,0 [4]	$3,0 \cdot 10^{-37}$
84,4 [20]	-617	-620,3 [20]	$1,1 \cdot 10^{-47}$
62	-543		$6,6 \cdot 10^{-42}$
61	-613		$9,1 \cdot 10^{-36}$
62	-627		$5,3 \cdot 10^{-40}$
69	-644		$2,8 \cdot 10^{-37}$
22	-414	-414,4 [6]	$1,1 \cdot 10^{-21}$
21,7 [22]			
24	-341		$4,1 \cdot 10^{-26}$
24	-334		$1,3 \cdot 10^{-20}$
24	-305	-299,6 [20]	$1,3 \cdot 10^{-25}$
		-310,1 [21]	
102,5	-1710		$2,7 \cdot 10^{-89}$

тропии, так как различие в величинах  $S^{\circ}$  двух модификаций одного соединения незначительно и, как правило, не превышает погрешности аддитивной схемы расчета [9].

Среднее значение теплот образования фосфатов по уравнениям (3) и (4--6) дает близкие результаты, поскольку величины изобарно-изотермических потенциалов энтальпии и энтропии ионов в растворе хорошо согласуются между собой. В табл. 1 и 2 приведены термодинамические характеристики средних и кислых фосфатов, рассчитанные по уравнениям (1), (2) и (4--6), так как эта схема позволяет вычислить, помимо теплот образования, еще и теплоты растворения фосфатов. Для расче-

Табл. 2. Термодинамические характеристики растворения и образования кислых фосфатов и двойных солей

Соединение	ПР ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{P}}$ ккал МОЛЬ	$\Delta S^{\circ}_{298, \text{P}}$ э. е.	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{P}}$ ккал МОЛЬ	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{f}}$ ккал МОЛЬ	$S^{\circ}_{298}$ э. е.	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{f}}$ ккал МОЛЬ	ПР ( $t = 50^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Hg}_2\text{HPO}_4$	$3,0 \cdot 10^{-15}$ [16]	19,8	-19	14,0	-206,7	52	-240	$1,7 \cdot 10^{-15}$
$\text{Mg HPO}_4$	$1,5 \cdot 10^{-6}$ [13]	7,9	-61	-10,4	-377,0	25	-409	$1,5 \cdot 10^{-7}$
$\text{Co HPO}_4$	$1,9 \cdot 10^{-7}$ [11]	9,2	-62	-9,2	-280,8	28	-314	$1,1 \cdot 10^{-8}$
$\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$	$9,0 \cdot 10^{-22}$ [12]	28,7	-143	-13,8	-722,3	48	-786	$1,7 \cdot 10^{-24}$
$\text{U}(\text{HPO}_4)_2$	$3,0 \cdot 10^{-28}$ [12]	37,5	-147	-6,3	-689,6	48	-752	$6,1 \cdot 10^{-31}$
$\text{UO}_2\text{HPO}_4$	$2,1 \cdot 10^{-11}$ [13]	14,5	-64	-4,5	-504,7 [7]	35	-549	$1,4 \cdot 10^{-12}$
$\text{UO}_2\text{KPO}_4$	$7,8 \cdot 10^{-24}$ [14]	31,5	-93	3,7	-572,4	44	-614	$1,8 \cdot 10^{-25}$
$\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$	$4,4 \cdot 10^{-27}$ [14]	36,0	-95	7,6	-528,1	49	-589	$8,1 \cdot 10^{-29}$
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$ [10]	17,2	-93	-10,4	-388,4	38	-437	$3,9 \cdot 10^{-15}$

та использовались термодинамические характеристики ионов в растворе, приведенные в справочниках [7, 19, 23].

Как и следовало ожидать, изобарно-изотермические потенциалы процессов растворения фосфатов — положительные величины (от одного до нескольких десятков килокалорий, см. табл. 1 и 2). Довольно значительные отрицательные величины тепловых эффектов процессов растворения для большинства рассматриваемых фосфатов свидетельствуют о том, что процессы растворения этих фосфатов являются экзотермическими. Эндотермический эффект, как это вытекает из расчетов, характерен лишь для процессов растворения средних фосфатов серебра и свинца, гидрофосфата ртути и смешанных фосфатов уранила (см. табл. 1, 2). Интересно отметить, что процесс растворения сопровождается эндотермическим эффектом только у тех фосфатов, для которых энтропия иона металла в растворе положительна.

Поскольку для всех рассматриваемых фосфатов  $\Delta G_p^0$  положительно, отрицательные величины  $\Delta H_p^0$  обусловлены большими отрицательными значениями  $\Delta S_p^0$ , достигающими нескольких сотен энтропийных единиц. Из уравнений (1) и (5) следует, что отрицательные величины энтропии растворения обуславливают уменьшение величины ПР с ростом температуры. Итак, растворимость всех рассматриваемых фосфатов уменьшается с увеличением температуры. Эта зависимость проиллюстрирована рассчитанными по уравнениям (1) и (5) значениями ПР фосфатов для  $50^\circ\text{C}$  (см. табл. 1, 2). Повышение температуры на  $25^\circ$  вызывает уменьшение ПР на 4 или 5 порядков для фосфатов типа  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$  (где  $\text{Me} \text{--- Zn, Cu, Ni, Co, Cd}$ ), которым соответствует изменение энтропии растворения от  $-200$  до  $-250$  э. е. Для оценки достоверности рассчитанных термодинамических характеристик образования фосфатов сопоставлены вычисленные значения  $\Delta H_f^0$  с имеющимися литературными данными (см. табл. 1). Хорошее согласие этих величин наблюдается у фосфатов алюминия и кальция ( $\alpha$ -форма) (расхождение между экспериментальными и рассчитанными значениями  $\Delta H_f^0$  не превышает 1 ккал). Для фосфата цинка эта разница составляет 2, фосфата свинца — 3 ккал. Рассчитанная величина теплоты образования фосфата железа находится в середине интервала значений между лите-

ратурными величинами  $\Delta H_f^0 \text{ FePO}_4$ , полученными разными авторами [20, 21]. Единственное значительное расхождение между расчетной и литературной величиной  $\Delta H_f^0$  наблюдается для фосфата серебра. Это, очевидно, может быть вызвано тем, что значение  $-236$  ккал получено автором [18] методом сравнительного расчета.

Таким образом, хорошее в целом согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями теплот образования фосфатов позволяет считать полученные термодинамические характеристики достаточно надежными для расчетов, не требующих особенной точности, а метод расчета -- пригодным для оценки теплот образования подобных соединений.

### Л и т е р а т у р а

1. Irving R.J., McKerrell H. -- Trans. Faraday Soc. 1967, 63, 2913; 1968, 64, 879.
2. Смирнова З.Г., Илларионов В.В., Вольфович С.И. -- ЖНХ, 1968, №8, 1779.
3. Jacques J. J. Chem. Soc., 1963, 4297, 3820.
4. Meadowcraft T.R., Richardson F.D. -- Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 1564; 5. The National Bureau of Stand. Circ 500 (цит. по 20)
5. Рудько П.К., Яглов В.Н., Новиков Г.И. -- Тез. докл. шестой Всесоюзн. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973.
6. Jaza R. et al. Z. Anorg. Chem., 1958, 296, 157.
7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971.
8. Stevens C., Turkdogan E. Trans. Faraday Soc (1954) 50 370.
9. Капустинский А.Ф., Яцимирский К.Б. ЖФХ, 1948, 22, в.10
10. Жаровский Ф.Г. -- Тр. комиссии по аналит. хим., 1951, 3, 101.
11. Чухланцев В.Г., Алямовская К.В. -- "Изв. вузов. Хим. и хим. технология", 1961, № 5, 706.
12. Деноткина Р.Г., Москвин А.И., Шевченко В.Б. -- ЖНХ, 1960, 5, № 4, 805.
13. Webber M.D. -- J. Racz. Can. J. Soil. Sci, 1970, 50 (2), 243.
14. Чухланцев В.Г., Степанов С.И. -- ЖНХ, 1956, 1, 478.
15. Lowett, Priec. C. I. 1933, 586, (цит. по [10]).
16. Brodsky A. Z. Electrochem, 1929, 35, 837.
17. Kelly K., King E. -- U.S. Bur. Min. Bull., 1961, 500 (цит. по 7).
18. Карапетьянц М.Х. Автореф. докт. дис. М., 1957 (цит. по [9]).
19. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неор-

ганических и органических веществ. М., 1968. 20. Ван-Безер Дж. Фосфор и его соединения. М., 1962. 21. Wagman D. et al. -- U.S.N.B.S. Technical Note, № 270-1-270-4, 1965-1969 (цит. по 7). 22. Egan E.Z. Wakerfield. - J. Phys. Chem., 1960, 64, 1955. 23. Термические константы веществ. Справочник, в. 6. Под ред. Глушко. М., 1973.