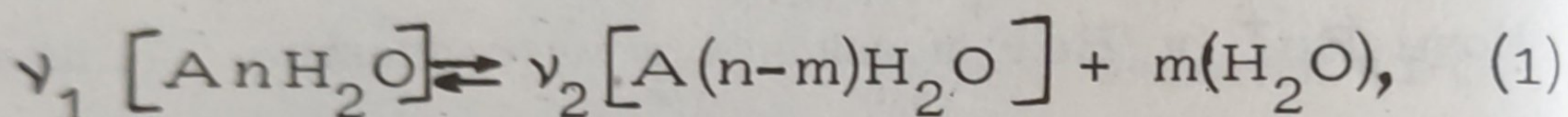


## НЕКОТОРЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ

Термическая дегидратация гидратов представляет собой процесс гетерогенного равновесия, который в большинстве случаев является обратимым. Поэтому связь между равновесной упругостью водяных паров и температурой определяется исходя из основных положений термодинамики.

Равновесие, которое устанавливается при дегидратации между твердым веществом и газообразной фазой, может быть описано уравнением



где  $A_n H_2 O$  — исходный кристаллогидрат;  $A(n-m)H_2 O$  — промежуточный гидрат, полученный при дегидратации;  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — стехиометрические коэффициенты;  $n$  и  $m$  — числа молей воды.

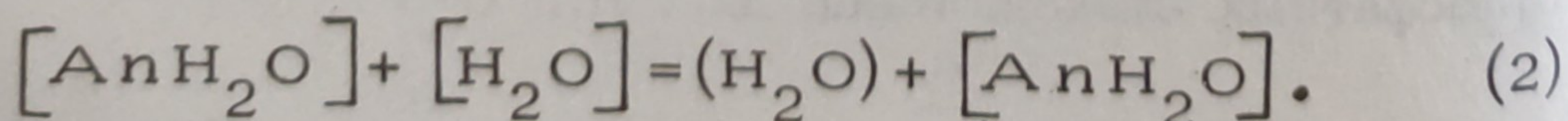
Число независимых термодинамических компонентов в вышеуказанном уравнении равно двум. В случае, если исходный и промежуточные гидраты представляют собой отдельные твердые фазы, система моновариантна и

$$k_p = p_{H_2 O}^m$$

В случае же, когда промежуточные или промежуточный и исходный гидраты образуют твердый раствор, возможно использование двух моделей [1]: первая постулирует существование твердого раствора внедрения воды в соль, вторая — твердого раствора замещения между двумя гидратами.

В работе [1] рассмотрены критерии, позволяющие различить обе модели на основании экспериментальных данных и установить границы дивариантности в каждой модели. Предполагается, что растворы внедрения подчиняются закону Генри по отношению к воде и что растворы замещения идеальные.

Равновесие гидрата с водяным паром в случае раствора внедрения можно записать:



Константа равновесия для этого случая

$$k_1 = \frac{p_{H_2O}}{\gamma x}, \quad (3)$$

где  $p_{H_2O}$  — давление водяного пара;  $\gamma$  — коэффициент активности;  $x$  — мольная доля воды в твердом растворе.

Если гидрат содержит  $N$  молей воды, то

$$x = \frac{N - n}{1 + N + n} \quad (4)$$

и уравнение для изотермы процесса:

$$N = n + \frac{p_{H_2O}}{\gamma k_1 - p_{H_2O}} \quad (5)$$

Естественно, что  $N > n > 0$  и, следовательно,  $\gamma k_1 > p_{H_2O}$ , т.е. закон Генри действителен,  $\gamma$  не зависит от  $N$ , и функция  $N(p)$  постоянно возрастает.

Форма изотермы для твердого раствора внедрения может быть получена из второй производной  $-\frac{d^2N}{dp^2}$  (рис. 1, а).

На рис. 1 представлена изотерма зависимости  $p$  от  $N$ .

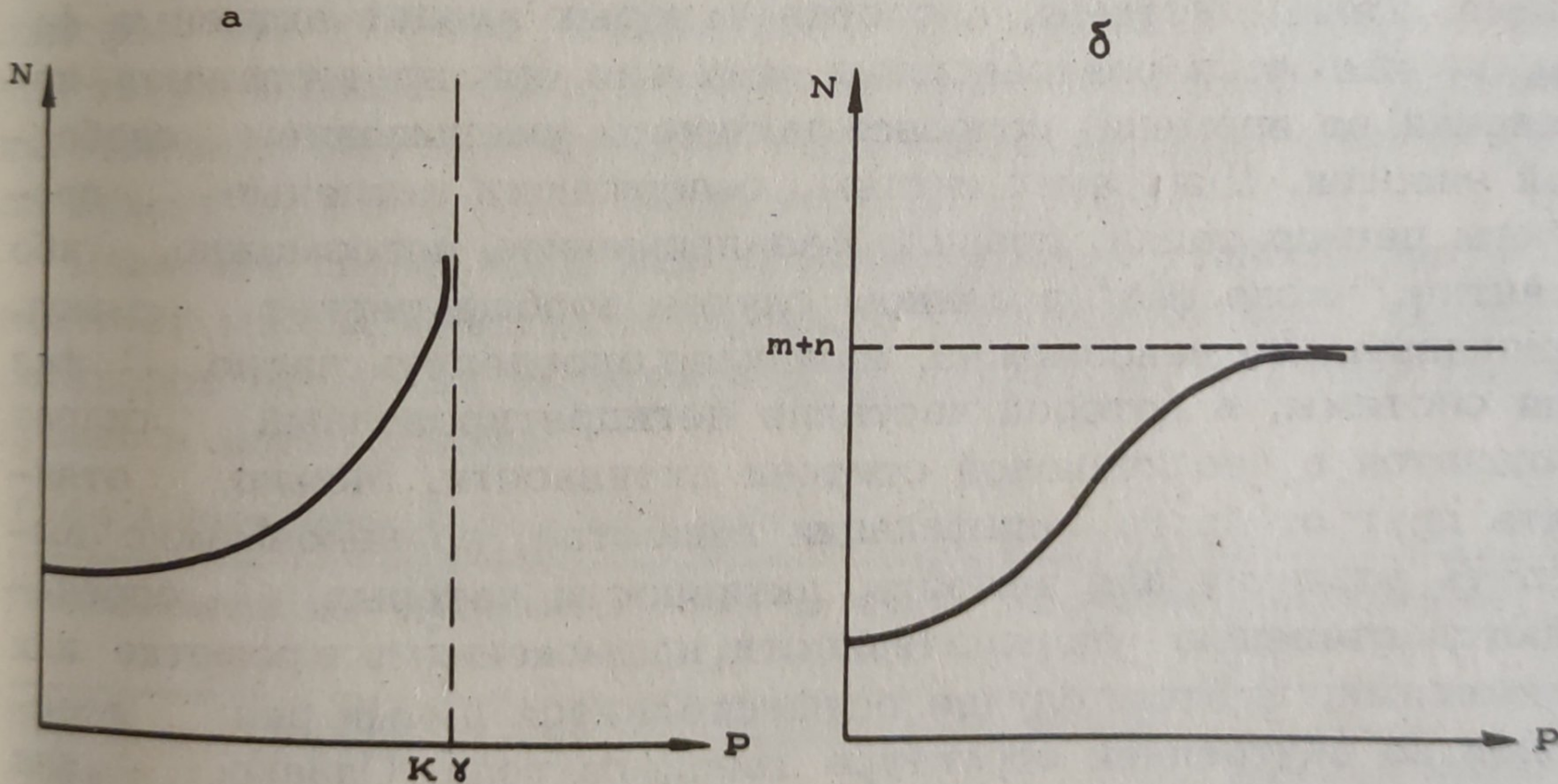
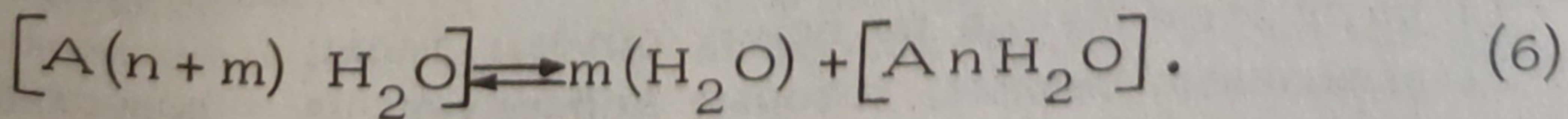


Рис. 1. Изотермы твердых растворов внедрения (а) и замещения (б) [1].

Равновесие в случае твердого раствора замещения имеет вид



Константа этого равновесия

$$k_2 = \frac{x_2}{x_1} p_{\text{H}_2\text{O}}^m, \quad (7)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли высшего и низшего гидратов,

Если  $n + m = N$ , то уравнение изотермы примет вид

$$N = \frac{nk_2 + (n+m)p_{\text{H}_2\text{O}}^m}{k_2 + p_{\text{H}_2\text{O}}^m}. \quad (8)$$

Если  $p > 0$  и  $m > 1$ , получим изотерму для твердого раствора замещения (рис. 1,б).

Аномалии, связанные с дивариантностью системы, можно объяснить существованием продуктов дегидратации в активном состоянии, когда они обладают некоторым избытком свободной энергии. Активная твердая фаза со временем переходит в устойчивую. Этот самопроизвольно протекающий экзотермический процесс называется "старением".

Некоторые продукты дегидратации, образующиеся при разложении, обладают способностью возникать в виде активных фаз и оставаться в таком состоянии довольно продолжительное время. Такие системы, в состав которых входят активные фазы, не являются равновесными, так как они претерпевают изменения во времени, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии. Для таких систем, содержащих активные продукты дегидратации, правило фаз применить невозможно, ибо понятие "число фаз" в данном случае вообще теряет смысл. Принципиально невозможно, например, определить число фаз для системы, в которой частично дегидратированный гидрат находится в неодинаковой степени активности. Можно отличить друг от друга модификации вещества, но невозможно выделить различия для веществ, активности которых определяются степенью упорядоченности, напряжениями в решетке или примесями. В этом случае осуществляется целый ряд переходов во внутренней структуре твердого тела. Однако для каждого твердого тела, содержащего произвольное количество активных фаз, существует вполне определенное значение упругости паров воды. Величину этой упругости определяют термодинамические состояния, которые существуют в данный момент внутри системы.

Условно выделим две группы активности твердых фаз [2]:

- 1) распространенные по всему объему фазы;
- 2) вызванные силами, которые действуют на поверхности твердой фазы.

Активности первой группы могут быть вызваны целым рядом причин:

а) вновь образованное в результате дегидратации вещество сохранило строение решетки того кристаллогидрата, из которого оно образовалось (псевдоструктура). Такое явление характерно для процессов дегидратации цеолитных структур;

б) продукт дегидратации находится в неустойчивом состоянии при данной температуре; так как в этих условиях устойчива другая полиморфная модификация вещества;

в) образованная при дегидратации твердая фаза имеет кристаллическую структуру с большим количеством дефектов. Иногда их число настолько велико, что продукт дегидратации получается в аморфном состоянии. Достигнутое при этом давление паров воды наиболее сильно отличается от равновесного давления при данной температуре;

г) исходный кристаллогидрат обладает высокой степенью дисперсности. Такая система стремится самостоятельно перейти в грубодисперсное состояние. Зачастую тонкодисперсному состоянию сопутствует аморфное состояние.

Все вышеуказанное можно представить в виде табл. 1.

Активности могут локализоваться и на поверхности твердых фаз, так как при установлении равновесия кристаллы одной твердой фазы образуются из кристаллов другой. Причем неустойчивая кристаллическая решетка вновь образованной фазы может существовать продолжительное время.

Давление паров воды над твердой фазой в этом случае зависит от массы кристаллогидрата, и применение форм твердых растворов не может объяснить всей сложности протекающего процесса дегидратации.

Табл. 1. Возможные схемы дегидратации

Исходные вещества	Промежуточные "активные" соединения	Конечная равновесная фаза
Неустойчивая модификация	Две фазы: устойчивая и неустойчивая модификация	Устойчивое кристаллическое состояние
Кристаллическое вещество	Вещество с псевдоструктурой	
Аморфное состояние	Кристаллическое состояние с дефектами в решетке	
Мелкодисперсное кристаллическое состояние	Аморфное состояние или неизменная по сравнению с исходной кристаллическая структура	Грубодисперсное устойчивое кристаллическое состояние

Так, если при дегидратации отщепляются молекулы воды, то поверхностный слой образовавшейся твердой фазы обладает активностью. Регистрируемое давление паров воды в этом случае не является равновесным.

В случае, если переход системы из активного в устойчивое состояние протекает очень медленно, а скорость достижения постоянного значения давления паров воды велика, появляется возможность термодинамического толкования полученных экспериментальных данных.

Если предположить, что все факторы, определяющие активность, распределены внутри активированных фаз равномерно, то изобарный потенциал процесса получения активной исходной фазы в случае протекания процесса справа налево (уравнение 1) будет равен

$$\Delta G_{a.i}^{\circ} = -mRT \ln \frac{p_1}{p}, \quad (9)$$

где  $\Delta G_{a.i}^{\circ}$  - изобарный потенциал активирования исходной фазы;  $p_1$  - давление, отвечающее начальной стадии гидратации;  $p$  - равновесное давление водяных паров.

В случае, если активированная фаза возникает на промежуточной ступени дегидратации, исходная фаза не является активной:

$$\Delta G_{a.п}^{\circ} = -mrT \ln \frac{p_2}{p}, \quad (10)$$

где  $\Delta G_{a.п}^{\circ}$  - изобарный потенциал активирования промежуточной фазы;  $p_2$  - давление паров воды, экспериментально найденное.

Если же, наконец, активированы исходная и промежуточная твердые фазы и промежуточное давление пара воды  $p_3$ , получаем

$$\Delta G_{a.i}^{\circ} - \Delta G_{a.п}^{\circ} = mR \ln \frac{p_3}{p}. \quad (11)$$

Если же исходная и промежуточная фазы активированы на одну и ту же величину, то  $p_3 = p$ , то есть в твердом теле могут происходить процессы активирования, не сопровождающиеся изменением равновесной упругости паров воды.

В случае протекания процессов гидратации промежуточной устойчивой фазы образующаяся исходная фаза является активированной ( $p_1 > p$ ); при дегидратации, наоборот, активирован промежуточный гидрат ( $p > p_2$ ).

Наличием таких эффектов можно объяснить, в частности, быстрое установление равновесия как "сверху", так и "снизу" у свежеприготовленных образцов. Дегидратация и гидратация приводят к образованию вышеотмеченных активированных состояний.

В случае, если одна безводная соль образует несколько гидратов, процесс перехода от высших гидратов к промежуточным и низшим может протекать как с последовательной реализацией промежуточных гидратов, так и по более сложным схемам [3]. С учетом правила фаз такие гидраты могут быть связаны друг с другом различными закономерностями. Рассмотрим два соседних гидрата одной соли:  $A n H_2O$  и  $A(n-1)H_2O$ .

Если эти гидраты образуют двухфазную смесь, то система имеет только одну степень свободы, она моновариантна, и давление пара на участках дегидратации не зависит от навески соли.

Т а б л. 2. Теплоты дегидратации гидратов [4, 5]

Соль	$\Delta H^\circ$ дегидратации, ккал/моль ( $H_2O$ )	Соль	$\Delta H^\circ$ дегидратации, ккал/моль ( $H_2O$ )
$Cu SO_4 \cdot 5H_2O$	14,3	$Mg Cl_2 \cdot 6H_2O$	16,2
$Cu SO_4 \cdot 3H_2O$	14,9	$Mg Cl_2 \cdot 4H_2O$	17,4
$Cu SO_4 \cdot H_2O$	17,4	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	18,5
$Zn SO_4 \cdot 7H_2O$	13,8	$Mg Cl_2 \cdot H_2O$	19,9
$Zn SO_4 \cdot 6H_2O$	13,81	$Ca (NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	13,5
$Zn SO_4 \cdot 2H_2O$	15,7	$Ca (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	13,9
$Zn SO_4 \cdot H_2O$	18,7	$Ca (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	14,2
$Zn (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	14,8	$Sr Cl_2 \cdot 6H_2O$	13,7
$Zn (NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	14,83	$Sr Cl_2 \cdot 2H_2O$	15,0
$Zn (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	17,1	$Sr Cl_2 \cdot H_2O$	15,8
$Zn (NO_3)_2 \cdot H_2O$	19,0	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	11,5
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	14,7	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	13,0
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	15,6	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	13,5
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	16,7	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	12,5
$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	15,0	$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$	12,6
$BeSO_4 \cdot 2H_2O$	16,0	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	12,7
$BeSO_4 \cdot H_2O$	18,4		

Т а б л. 3. Теплоты дегидратации гидратов [6, 7]

Соль	$\Delta H^{\circ}$ дегидратации, ккал/моль (H <sub>2</sub> O)	Соль	$\Delta H^{\circ}$ дегидратации, ккал/моль (H <sub>2</sub> O)
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	12,9	MgSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	19,6
MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	13,6	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	17,5
MgSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	15,3	ZrF <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	13,23
MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	14,2	ZrF <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	13,0

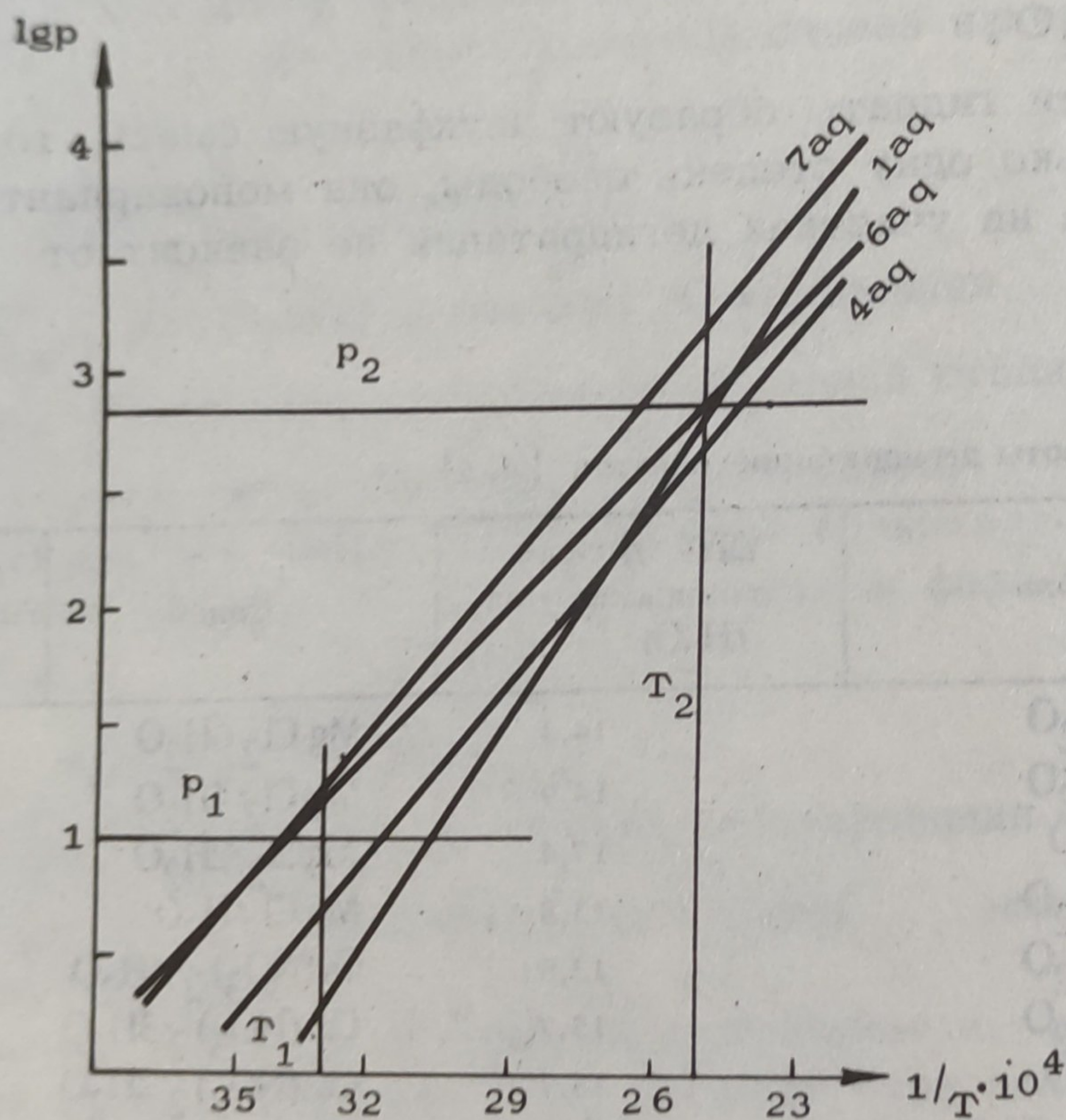


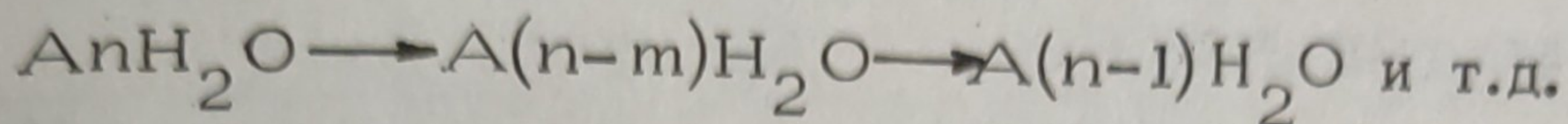
Рис. 2. Зависимость  $\lg p$  от  $\frac{1}{T}$  для ступенчатого процесса дегидратации  $Mg SO_4 \cdot n H_2O$  [3].

При нанесении экспериментальных данных на графики зависимости  $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$  полученные линии для различных гидратов могут пересекаться. По характеру пересечения линий можно установить закономерности процессов дегидратации того или иного гидрата.

Последовательность процесса дегидратации (переход от высших гидратов к средним и низшим) определяется увеличе-

нием теплового эффекта процессов дегидратации по ступеням (табл. 2).

Гидраты, приведенные в табл. 2, обезвоживаются постепенно, т.е. если имеется ряд гидратов, то процесс дегидратации протекает по схеме:



Однако в ряде гидратов процесс дегидратации не подчиняется вышеуказанной схеме. Тепловые эффекты дегидратации таких гидратов приведены в табл. 3.

Для гидратов сульфата магния линии зависимости  $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$  приведены на рис. 2.

При внешнем давлении  $p_1$  с повышением температуры реализуются последовательно гекта-, гекса-, тетра- и моногидраты. При давлении  $p_2$  гидраты сульфата магния при повышении температуры располагаются в ряд гекта-, гекса-, моно- и тетрагидраты, т.е. после получения моногидрата возможен процесс диспропорционирования его до тетрагидрата и безводной соли.

Аналогичные процессы наблюдаются при дегидратации октагидратов фосфатов кобальта и никеля. Нагревание названных гидратов в равновесных условиях вплоть до  $900^\circ\text{C}$  не приводит к удалению последнего моля воды [8].

#### Л и т е р а т у р а

1. Saustelle M., Guilhot B. Equilibres divariants entre la vapeur d'eau et les hydrates solides. - Bull soc.chim. France, 1972, N 12, p. 4509-4514.
2. Гюттиг Г.Ф. Термодинамическое значение равновесной упругости у систем типа  $XU_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons X_{\text{ТВ}} + \dots Y_{\text{газ}}$ . - Природа, 1935, № 5, с. 9 -- 17.
3. Brüll W. Über die Beziehungen verschiedener Hydrate eines Salzes. - Z.an.allgem.chem. 1929, 183, 347-352.
4. NBS Technical Note, 270-4, May, 1969.
5. Термические константы веществ. Под.ред. В.П.Глушко. М., 1971, 1972.
6. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
7. NBS Technical Note 270-5, May ,



1971. 8. Маринова Л.А. Термодинамическое исследование процессов дегидратации кристаллогидратов кислых и средних фосфатов кобальта и никеля. Автореф. канд. дис. Минск, 1972.