

УДК 548.56:546.185+536.7

В.Н. Яглов, канд. техн. наук

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ
ОРТОФОСФАТОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ. СООБЩЕНИЕ IV.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ
ДЕГИДРАТАЦИИ

В работе [1] нами было проведено ИК-спектроскопическое исследование состояния воды и энергетики Н-связей в d-гидратах ортофосфатов элементов d-серии.

Вторым подходом в оценке взаимодействия воды с фосфатом является определение термодинамических характеристик этого взаимодействия с помощью статического метода с мембранным нуль-манометром по методике, описанной ранее [2].

Изучение скорости установления равновесия при исследовании процессов дегидратации гидратов тензиметрическим методом является важным моментом, что отмечено в работе [3]. Как показали проведенные исследования, для достижения равновесного состояния при дегидратации требуются десятки часов. При изотермической выдержке равновесное давление паров воды над солью достигается как в процессе дегидратации, так и в ходе обратного процесса - гидратации.

Многообразие реакций дегидратации требует конкретизации типа реакции в каждом отдельном случае при применении оп-ределенного расчетного аппарата для вычисления констант равновесия и термодинамических характеристик процессов. Несмотря на специфику процессов дегидратации изученных гид-ратов, их в целом можно характеризовать прежде всего ви-дом зависимости давления пара от температуры. При этом следует выделить следующие три типа процессов.

Первый тип реакций дегидратации характеризуется экс-поненциальной зависимостью давления насыщенного пара воды от температуры над солью, наличием двух твердых фаз в кон-денсированной части системы, т.е. ее моновариантностью. Для гетерогенных реакций подобного типа константа равновесия оп-ределяется величиной давления газообразных продуктов и при-менительно к рассматриваемым процессам дегидратации рав-на давлению водяных паров в степени, равной числу молей вы-делившейся воды (m):

$$K_p = P_{H_2O}^m$$

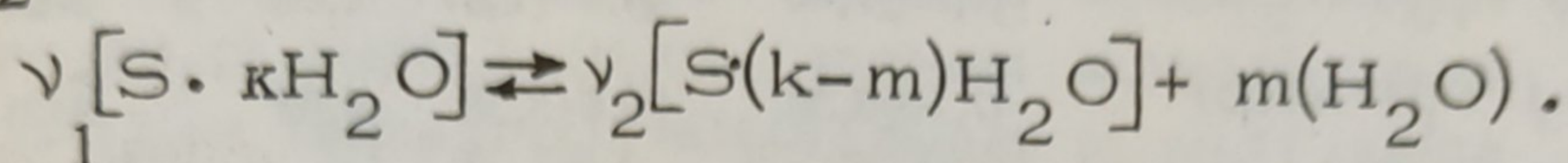
К рассматриваемому типу реакций относятся процессы де-гидратации кристаллогидратов фосфатов скандия, ванадана, мар-ганца, железа и цинка.

Второй тип реакций дегидратации, свойственный, например, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, характеризуется линейной зависимостью дав-ления пара от температуры, гомогенностью конденсированной фазы и бивариантностью системы. Этому процессу соответст-вует некоторый интервал гомогенности твердой фазы, когда выделение воды определенным образом меняет состав, но не изменяет структуру конденсированной части системы. Подоб-ное явление отмечалось при дегидратации кристаллогидратов фосфатов кобальта и никеля [4] и связывалось с образованием твердых растворов в конденсированной фазе. Поэтому для оцен-ки энергетики этих процессов дегидратации может быть ис-пользована термодинамическая модель, согласно которой кон-денсированная часть системы состоит из двух формальных брутто-компонентов, образующих твердый раствор. Построение такой термодинамической модели не противоречит ни рентгено-графическим данным, ни анализу зависимости $P = f(T)$ в изу-ченных системах. В константу равновесия этого типа реакций входят активности компонентов в твердом растворе:

$$K_{p,a} = P_{H_2O} \frac{a_2^{\nu_2}}{a_1^{\nu_1}}$$

Поскольку определение активностей в данном случае затруднительно, в первом приближении их можно принять равными мольным концентрациям компонентов в той области концентраций, где близки коэффициенты их активностей.

В случае равенства стехиометрических коэффициентов ($\nu = \nu_2$) выражение для реакции дегидратации



(S -- безводная часть соли) можно привести к виду

$$K_{p,c} = \frac{P_{H_2O}^{m+1}}{\text{const} \cdot T - P_{H_2O}}$$

где $\text{const} = \frac{R \cdot n_a^0 \cdot m}{V}$ -- величина, постоянная для каждого опыта.

На основании принятой термодинамической модели, используя экспериментальные данные, часто можно рассчитать константы равновесия рассматриваемого типа реакций.

Третий тип реакций дегидратации, протекающих с изменением их порядка, связанных с возможной полимеризацией фосфата и образованием ряда метастабильных гидратов, присущ фосфату хрома и титана. Он характеризуется линейной зависимостью $P = f(T)$.

Естественно, указанные типы процессов не исчерпывают всего возможного многообразия реакций дегидратации кристаллогидратов. Кроме того, каждый тип часто характерен для отдельной стадии дегидратации гидрата, что в основном проявлялось при изучении кристаллогидратов кислых ортофосфатов. Причем в случае значительного равновесного давления паров воды над солью термодинамический расчет такого процесса может быть затруднен.

Рассмотрим полученные экспериментальные данные. В табл. 1 приведены термодинамические характеристики реакций дегидратации ряда гидратов фосфатов 3d-элементов.

Здесь же представлены рассчитанные суммарные изменения энтальпий и энтропий соответствующих процессов дегидратации

Табл. 1. Изменение термодинамических характеристик процессов дегидратации

Уравнение процесса	ΔH_T^0 , ккал	ΔS_T^0 , е.е	$\lg P = A - \frac{B}{T}$	
			Δ	$\frac{B}{T}$
$[ScPO_4 \cdot 2H_2O] = [ScPO_4] + 2(H_2O)$	33,22±1,48	55,72±1,83	8,97	3638
$[VOPO_4 \cdot 2H_2O] = [VOPO_4] + (H_2O)$	11,08±0,28	26,93±0,54	8,77	2416
$[VOPO_4 \cdot H_2O] = [VOPO_4] + (H_2O)$	14,38±0,68	32,04±1,12	9,89	3144
$[CrPO_4 \cdot 6H_2O] = [CrPO_4] + 2(H_2O)$	25,36±2,55	68,26±5,22	10,34	2772
$[Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O] = [Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O] + 3(H_2O)$	37,29±2,41	97,02±4,80	9,96	2716
$[Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O] = [Mn_3(PO_4)_2] + 3(H_2O)$	41,55±1,90	94,59±2,67	9,86	3027
$[Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O] = [Mn_3(PO_4)_2] + 3(H_2O)$	47,10±3,56	96,6±5,39	9,92	3431
$[FePO_4 \cdot 2H_2O] = [FePO_4] + 2(H_2O)$	31,04±0,72	61,92±1,11	9,65	3393
$[FePO_4 \cdot 2H_2O] = [FePO_4] + 2(H_2O)$	33,24±0,72	67,72±1,17	10,28	3632
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2] + 4(H_2O)$	50,12±1,24	120,60±2,31	9,47	2739
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] + 2(H_2O)$	24,28±1,62	58,58±3,07	9,28	2653
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2] + 2(H_2O)$	31,46±1,76	63,50±2,69	9,82	3438
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] + 3(H_2O)$	36,84±0,26	91,26±0,47	9,53	2885
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2] + (H_2O)$	16,63±1,78	32,76±2,55	10,04	3695
$[Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] = [Cu_3(PO_4)_2] + 2(H_2O)$	29,88±0,65	55,64±0,88	8,98*	3265*
$[Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O] = [Ti(HPO_4)_2] + (H_2O)$	14,60±1,60	31,48±2,71	9,76	3191
$[Fe(H_2PO_4)_3 \cdot H_2O] = [Fe(H_2PO_4)_3] + (H_2O)$	12,05±1,24	28,32±2,26	9,07	2631

* Даны коэффициенты уравнения $\lg K = A - \frac{B}{T}$

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 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 оценить действительно сравнимые значения. Для процессов дегидратации, характеризующихся экспоненциальной зависимостью равновесного давления пара воды от температуры, константа равновесия численно равна величине давления пара воды (из расчета на пробег реакции в один "газовый моль" H_2O). Поэтому при вычислении термодинамических характеристик процесса можно воспользоваться логарифмической зависимостью давления пара

Табл. 2. Термические характеристики процессов дегидратации (на 1 моль $(H_2O)_2$ г.

Уравнение процесса	ΔH_T^0 ккал·моль ⁻¹	ΔS_T^0 э.е.	ΔH_{298}^0 ккал·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 э.е.	ΔG_{298}^0 ккал·моль ⁻¹
$[ScPO_4 \cdot 2H_2O] = [ScPO_4] + 2(H_2O)$	16,61±1,06	27,86±1,30	16,9±1,1	28,6±1,8	8,4±1,2
$[VOPO_4 \cdot 2H_2O] = [VOPO_4 \cdot H_2O] + (H_2O)$	11,06±0,28	26,93±0,64	11,1±0,3	27,1±0,5	3,0±0,3
$[VOPO_4 \cdot H_2O] = [VOPO_4] + (H_2O)$	14,38±0,68	32,04±1,12	14,5±0,7	32,4±1,1	4,8±0,8
$[CrPO_4 \cdot 6H_2O] = [CrPO_4 \cdot 4H_2O] + 2(H_2O)$	12,68±1,81	34,13±3,70	12,7±1,8	34,3±3,7	2,5±2,1
$[Mn_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O] = [Mn_2(PO_4)_2 \cdot 3H_2O] + 3(H_2O)$	12,43±1,39	32,34±2,77	12,5±1,4	32,5±2,8	2,8±1,6
$[Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O] = [Mn_3(PO_4)_2] + 3(H_2O)$	13,85±1,10	31,53±1,54	14,1±1,1	32,1±1,5	4,5±1,2
$[Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O] = [Mn_3(PO_4)_2] + 3(H_2O)$	15,70±2,06	32,21±3,11	15,9±2,1	32,7±3,1	6,2±2,3
$[FePO_4 \cdot 2H_2O] = [FePO_4] + 2(H_2O)$	15,52±0,51	30,96±0,79	15,7±0,6	31,4±0,8	6,3±0,6
$[FePO_4 \cdot 2H_2O] = [FePO_4] + 2(H_2O)$	16,62±0,51	33,88±0,83	16,8±0,5	34,3±0,8	6,6±0,6
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2] + 4(H_2O)$	2,53±0,62	30,15±1,17	12,6±0,6	30,4±1,2	3,5±0,7
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] + 2(H_2O)$	12,14±1,15	29,29±2,18	12,2±1,2	29,5±2,2	3,4±1,4
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2] + 2(H_2O)$	16,73±1,25	31,75±1,91	15,9±1,3	32,2±1,9	6,3±1,4
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] + 3(H_2O)$	12,28±0,15	30,42±0,27	12,4±0,2	30,6±0,3	3,2±0,2
$[Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] = [Zn_3(PO_4)_2] + (H_2O)$	16,63±1,78	32,76±2,55	16,8±1,8	33,3±2,6	6,9±2,0
$[Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] = [Cu_3(PO_4)_2] + 2(H_2O)$	14,94±0,46	27,82±0,62	15,2±0,5	28,5±0,6	6,7±0,7
$[Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O] = [Ti(HPO_4)_2] + (H_2O)$	14,80±1,60	31,48±2,71	14,7±1,6	31,9±2,7	5,2±1,8
$[Fe(H_2PO_4)_3 \cdot H_2O] = [Fe(H_2PO_4)_3] + (H_2O)$	12,05±1,24	28,32±2,26	12,1±1,2	28,6±2,3	3,6±1,4

от обратной температуры. Зависимость $\lg P_{H_2O}$ от $\frac{1}{T}$ для

рассматриваемых процессов представляет прямые для опытных данных. Значения коэффициентов А и В для прямых вида $\lg P =$

$= A - \frac{B}{T}$, полученные обработкой экспериментальных значений

методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. На основании известных формул рассчитаны изменения энтальпий

и энтропий из расчета на пробег реакции в один "газовый моль" воды при температуре опыта, которые отражены в табл.

2. Пересчет этих значений к стандартным условиям можно выполнить, если принять в первом приближении, что Δc_p реакции

равно изменению теплоемкости воды при переходе из твердого состояния в газообразное, поскольку разность изменения теплоемкости исходных гидратов и безводных фосфатов можно

принять за нуль. Если же считать, что $\Delta c_p = \text{const} =$

$= -1,08$ кал/моль·град в данном интервале температур, то

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

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_T^0 - \Delta c_p \lg \frac{T}{298}.$$

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

Анализируя полученные термодинамические характеристики процессов дегидратации различных гидратов ортофосфатов 3d-элементов, следует отметить, что и изменение энтропии в реакциях данного типа того же порядка, что и ΔS° большинства процессов сублимации равны 29–34 э.е. Это также позволяет утверждать, что энтропия гидратов превышает энтропию составляющих их индивидуальных конденсированных фаз – безводных фосфатов металлов и льда, – что, очевидно, может быть связано с большей подвижностью молекул воды в гидрате по сравнению с молекулами H_2O в структуре льда.

Величина изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298}° , характеризующая термодинамическую вероятность протекания реакции дегидратации, вполне закономерно изменяется с увеличением температуры (см. табл. 2). Во всех рассматриваемых случаях величина ΔG_{298}° для отдельных стадий реакций возрастает с увеличением температуры для гидратов различных фосфатов.

Сравнивая изменения энтальпии соответствующих процессов дегидратации, приведенных в табл. 2, следует отметить, что одни значения ΔH_{298}° – величина порядка 12 ккал/моль, другие – около 16 ккал/моль. С этой точки зрения, аналогично характеристике OH_x -группировок по их колебательным спектрам

[1] допустимо использование терминов "сильносвязанная" и "слабосвязанная" кристаллизационная вода. Удаление сильносвязанной воды сопровождается существенной перестройкой структуры и отмечается поэтому более высокими значениями тепловых эффектов. Удаление слабосвязанной воды не сопровождается столь существенной перестройкой структуры соли.

Кроме того, нами в работе [1] использовался термин "адсорбированная вода". Наличие адсорбированной влаги достаточно определенно регистрируется тензиметрическим методом. Ее удаление не сопровождается 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 близки между собой для адсорбированной и слабосвязанной кристаллизационной воды, а у однозамещенного фосфата железа

Табл. 3. Тепловые эффекты процессов дегидратации

Уравнение процесса	ΔH_{298}° , ккал·моль ⁻¹	
	тензиметрия	калориметрия
$[\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_k = [\text{VOPO}_4]_k + 2(\text{H}_2\text{O})$	25,6±0,8	24,0±1,2
$[\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_k = [\text{ScPO}_4]_k + 2(\text{H}_2\text{O})$	33,8±1,6	33,8±1,2
$[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_k = [\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_k + 3(\text{H}_2\text{O})$	37,5±2,4	38,0±1,0

Табл. 4. Тепловые эффекты процессов дегидратации

Уравнение процесса	ΔH_{298}° , ккал·моль ⁻¹		
	тензиметрия	калориметрия	Использованная литература
$[\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = [\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2] + 4(\text{H}_2\text{O})$	58,2±2,5		
$[\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = [\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2] + 4(\text{H}_2\text{O})$	54,0±1,8	53,7±2,8	(7)
[пара - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = [\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2] + 4(\text{H}_2\text{O})$	50,4±1,2		
$[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_w = [\text{FePO}_4] + 2(\text{H}_2\text{O})$	33,8±0,7	32,6±3	(7,8)

эти характеристики близки для конституционной и сильносвязанной кристаллизационной воды.

Хорошее соответствие полученных экспериментальных тензиметрических данных с найденными нами из теплот образования гидрата и безводной соли, определенных калориметрическим методом [5], свидетельствует об их достоверности (табл. 3).

Экспериментальные данные согласуются и с немногочисленными литературными. Например, для фосфата цинка известно [6]:

$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 = -693,0 \pm 2,5$ ккал·моль⁻¹. Используя полученное нами значение $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = -977,9 \pm 0,5$ [7], определяем теплоту дегидратации $\Delta H_{298}^{\circ} = 53,7 \pm 2,6$ ккал·моль⁻¹

для соответствующего процесса. Эта величина хорошо коррелирует с величиной, определенной тензиметрически.

В табл. 4 приведено значение $\Delta H_{298}^{\circ} = 32,6 \pm 3$ ккал·моль⁻¹, найденное с использованием литературных значений стандартных теплот образования дигидрата [7] и безводного фосфата железа [8].

В ы в о д ы

Таким образом, тензиметрический метод является достаточно надежным при оценке изменения состояния воды в кристаллогидратах. Его преимущество заключается в определении энергетических характеристик данного изменения. В то же вре-

мя метод достаточно чувствителен и к структурным различиям кристаллогидратов, что нашло свое отражение в термодинамических характеристиках процесса дегидратации различных модификаций кристаллогидратов, например тетрагидратов трехзамещенного фосфата цинка.

Л и т е р а т у р а

1. Волков А.И., Яглов В.Н. Некоторые особенности дегидратации гидратов ортофосфатов 3d-элементов. Сообщение III. -- В сб.: Химия и химическая технология, вып. 12. Минск, 1977.
2. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Тензиметрическое изучение процессов дегидратации кристаллогидратов трехзамещенного ортофосфата меди. - ЖФХ, 1976, 50, №3, с. 797.
3. Волков А.И., Новиков Г.И. Некоторые особенности дегидратации гидратов ортофосфатов 3d-элементов. Сообщение 1. - В сб.: Химия и химическая технология, вып. 11, Минск 1976, с. 41.
4. Маринова Л.А. Термодинамическое исследование процессов дегидратации кристаллогидратов кислых и средних фосфатов кобальта и никеля. Автореф. Минск, 1972.
5. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Стандартные энтальпии образования некоторых фосфатов: - Седьмая Всесоюзная конференция по калориметрии (Расшир. тез. докл.). М., 1977, с. 82.
6. Термические константы веществ. Справочник (под ред. Глушко В.П.). М., 1972, №6, ч.1.
7. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплота образования тетрагидрата трехзамещенного ортофосфата цинка. - ЖФХ, 1974, 48, №11, с.2892.
8. Roth W.A., Meichsner A., Richter H. Ein Näherungswert für die Bildungswärme eines Eisenphosphides $[Fe_2P]$. - Arch. Eisenhüttenwesen, 1934/5, 8, N6, 239.