

УДК 536.75+620.193

РАСЧЕТ ТЕРМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

А.Г. Рябухин, Ю.Н. Тепляков

e-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 27 марта 2004 г.

Введение

Одним из фундаментальных свойств сложных соединений является зависимость их термодинамических характеристик от состава и типа связей между частицами. Это справедливо для стехиометрических и нестехиометрических соединений. Д. И. Менделеев много внимания уделил нестехиометрическим системам, в частности растворам [1]. Он впервые указал на сингулярные точки и показал, что соли с водой образуют термически достаточно устойчивые соединения. С позиций термодинамики не имеет значения стехиометрическое или нестехиометрическое соединение, так как термические свойства являются в первую очередь функциями состава и состояния. При взаимодействии с водой вещества образуют гидраты. Многие соли содержат кристаллизационную воду в твердом состоянии и являются кристаллогидратами. Кристаллогидраты являются типичными представителями нестехиометрических соединений.

В твердом состоянии в зависимости от состава они характеризуются сингулярными точками и в то же время проявляют свойства бертоллидов. Именно поэтому взаимосвязь термических характеристик кристаллогидратов и число связанных молекул воды представляет теоретический и практический интерес.

Одним из приемов согласования и оценки термических констант является метод сравнительного анализа М. Х. Карапетянца [2—4].

1. Результаты и их обсуждение

В общем виде уравнения М. Х. Карапетянца можно представить так [2—4]:

$$M_Y = \lambda + \alpha M_X, \quad (1)$$

где M — термические константы веществ Y и X ; λ и α — эмпирические константы.

Достоинством этих уравнений является возможность согласования и расчетов соответствующих термодинамических характеристик.

Однако, физический смысл коэффициентов λ и α до сих пор остается не ясным. Таким образом, уравнение носит частный характер.

Выяснению взаимосвязей термических констант катионов в растворах и их кристаллических гидроксидов были посвящены работы [5—8]. В них показано, что коэффициенты в уравнениях типа (1) определяются термическими характеристиками кристаллических гидроксидов, вода и степенями окисления металлов.

Далее: ΔH ; $\Delta G \sim \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S \sim \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

В качестве примера использования методик М.Х. Карапетянца рассмотрим взаимосвязь стандартных энтальпий образования кристаллогидратов хлоридов двух- и трехзарядных ионов железа.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены экспериментальные данные [9, 10] и результаты расчетов по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ (\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O, кр}) = 53,842 + 1,0112 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O, кр}) \pm 0,170. \quad (2)$$

В табл. 1 в скобках приведены ориентировочные данные.

Таблица 1

Стандартные энтальпии образования кристаллогидратов FeCl_2 и FeCl_3

№	Число мо- лей	$-\Delta_f H^\circ (\text{FeCl}_2, \text{кр})$ [9, 10]	$-\Delta_f H^\circ (\text{FeCl}_2, \text{кр})$ ур. (2)	$-\Delta_f H^\circ (\text{FeCl}_3, \text{кр})$ [9, 10]	$-\Delta_f H^\circ (\text{FeCl}_3, \text{кр})$ ур. (2)
1	0	$341,87 \pm 0,50$	341,87	$399,54 \pm 0,71$	399,54
2	2	$956,78 \pm 1,86$	956,74	(1022)	1021,34
3	4	$1552,78 \pm 2,09$	1552,77	(1624)	1624,01
4	6	(2148)	2156,60	$2234,6 \pm 1,26$	2233,98

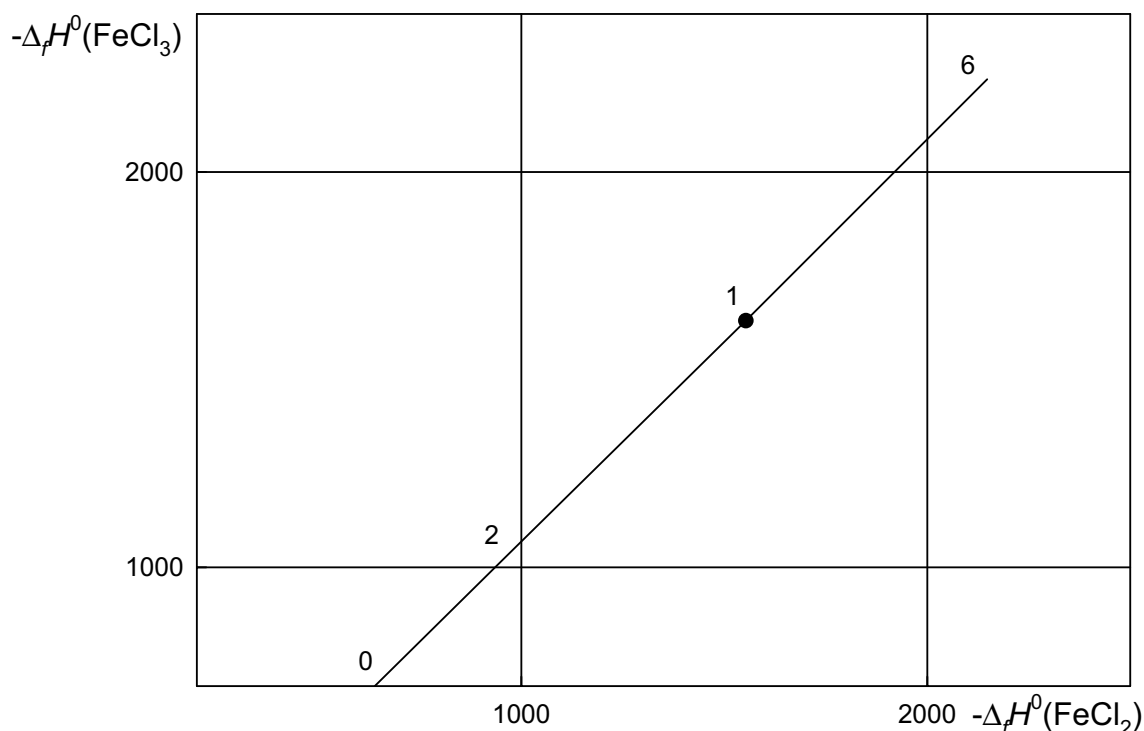


Рис. 1. Взаимосвязь стандартных энтальпий образования кристаллогидратов $\Delta_f H^\circ \text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Из данных рис. 1 видно, точки хорошо укладываются на прямую, а из табл. 1 следует возможность расчета энтальпий образования по ур. (2). Однако, для других кристаллогидратов необходимо определение «своих» коэффициентов.

В связи с этим и возникла необходимость иного подхода.

В случае кристаллогидратов должна наблюдаться, исходя из [5—8], зависимость между термодинамическими константами безводной соли, количеством молекул кристаллизационной воды и термическими постоянными воды.

При этом принимаются следующие принципиальные положения:

1. Молекулы воды жестко связаны с безводной солью, то есть находятся в состоянии льда [11—12].

2. Свободный член в линейных уравнениях для $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ соответствует таковым для безводных солей за вычетом $H_{298}^\circ - H^\circ$.

3. Свободный член в уравнениях для энтропии равен S° безводной соли.

4. Тангенс угла наклона в линейном уравнении равен энтропии «ледовой» воды.

Эти положения связывают термические константы кристаллогидрата со свойствами безводной соли и воды.

В качестве проверки этих положений рассмотрим некоторые примеры.

В табл. 2 и на рис. 2—4 приведены экспериментальные данные и результаты расчетов $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ и S° .

Таблица 2

Термические константы кристаллогидратов

№	Вещество	$-\Delta_f H$ [9,10]	$-\Delta_f H$ ур. (3,4,7)	$-\Delta_f G$ [9,10]	$-\Delta_f G$ ур. (3,4,7)	S [9,10]	S ур.(3,4,7)
1	$MgCl_2$; 59,40	641,75	701,15	597,00	656,40	98,28	98,26
2	$MgCl_2 \cdot H_2O$	999,32	1000,89	898,40	898,45	139,3	139,61
3	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	1300,57	1300,62	1140,48	1140,51	180,9	180,96
4	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	1900,26	1900,09	1624,60	1624,62	264,2	263,67
5	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2500,69	2499,56	2108,30	2108,72	346,30	346,38
6	$ZnSO_4$	981,357±1,964	980,36	870,121±1,464	870,12	110,541 ± 0,335	110,54
7	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	1280,51±1,67	1280,09	1116,23±1,464	1116,28	151,88	151,90
8	$ZnSO_4 \cdot 2H_2O$	1579,29	1579,83	1398,26±8,37	1358,33	192,47 ± 6,28	193,25
9	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	2778,971±1,964	2778,77	2326,90	2326,55	358,891 ± 1,235	358,67
10	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	3078,54	3078,50	2568,872±0,837	2568,61	399,99 ± 1,255	400,018
11	$Zn(NO_3)_2$; 22,71	483,71±1,59	506,42	300,85	323,56	—	212,72
12	$Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$	805,37±1,59	806,155	565,61	565,61	—	254,09
13	$Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	1106,12	1105,89	807,67	807,67	295,45	295,45
14	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1705,30±1,59	1705,06	1291,81	1291,78	376,15	378,15
15	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2305,38±1,59	2304,83	1775,85	1775,38	460,86	460,86
16	$Al_2(SO_4)_3$; 69,84	3441,800±1,757	3513,94	3171,19	3171,03	239,40 ± 1,26	239,40
17	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	5317,634±1,549	5312,35	4623,35	4623,35	487,43 ± 4,18	487,52
18	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	7709,56	7710,23	—	6559,79	—	818,36
19	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16,5H_2O$	8459,54	8459,57	—	7164,92	—	921,74
20	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	8909,71	8909,17	—	7528,00	—	983,77

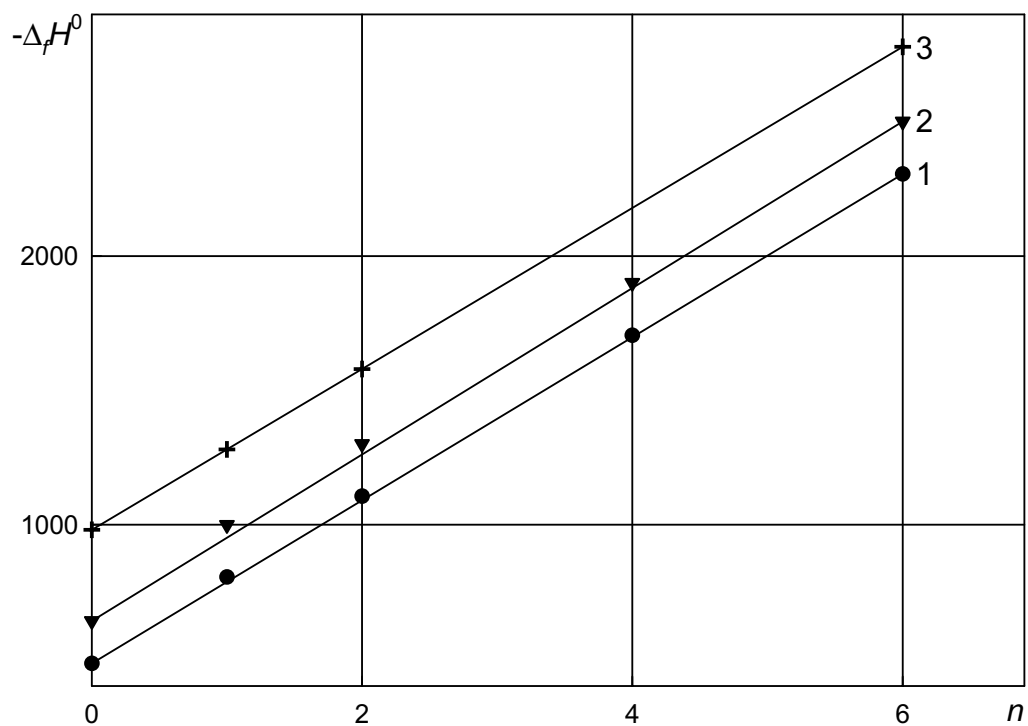


Рис. 2. Зависимость стандартной энтальпии образования кристаллогидратов $\Delta_f H^\circ$ от количества молей воды n :

1 — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; 2 — MgCl_2 ; 3 — ZnSO_4

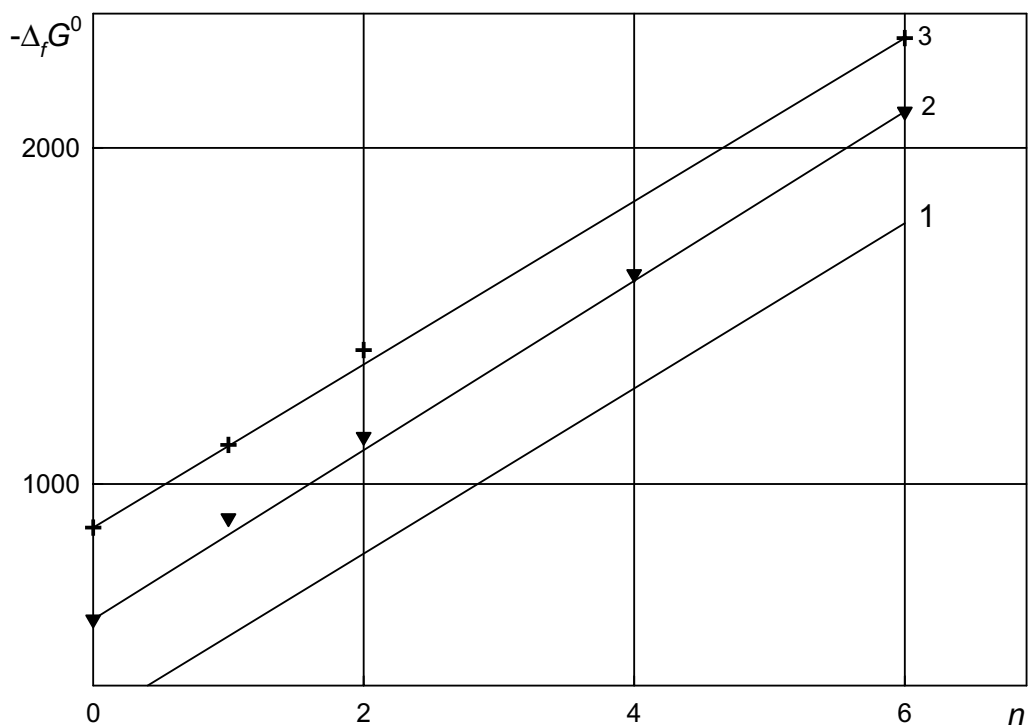


Рис. 3. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования кристаллогидратов $\Delta_f G^\circ$ от количества молей воды n :

1 — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; 2 — MgCl_2 ; 3 — ZnSO_4

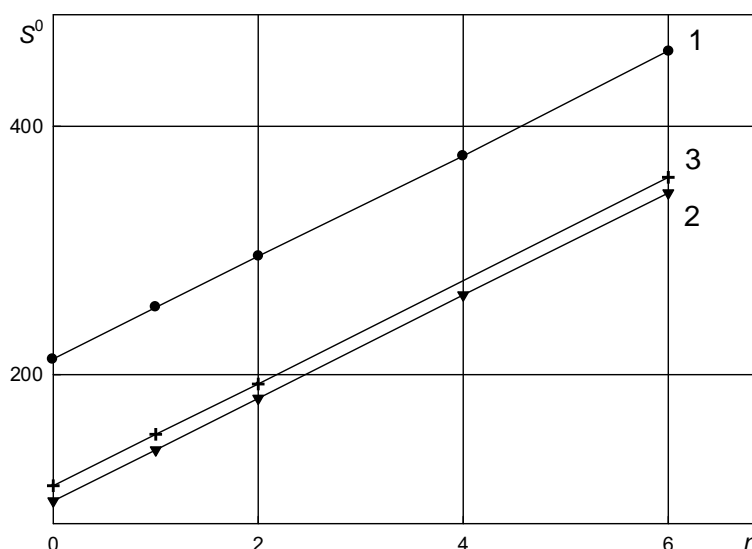


Рис. 4. Зависимость стандартной энтропии кристаллогидратов S° от количества молей воды n :

1 — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; 2 — MgCl_2 ; 3 — ZnSO_4

Экспериментальные данные описываются обобщенным уравнением:

$$M_Y = a + bn, \quad (3)$$

где M — термодинамическая функция вещества Y ;

$$a_H = \Delta_f H^\circ (\text{KA}, \text{кр}) - (H_{298}^\circ - H^\circ)_{\text{KA}}, \quad (4)$$

$$a_G = \Delta_f G^\circ (\text{KA}, \text{кр}) - (H_{298}^\circ - H^\circ)_{\text{KA}}, \quad (5)$$

$$a_S = S^\circ (\text{KA}, \text{кр}), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} b_H &= \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{кр}, 273) - (H_{298}^\circ - H^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} - RT_{298} = \\ &= -291,880 - 5,376 - 2,479 = -299,735 \pm 0,090, \end{aligned} \quad (7)$$

$$b_G = \Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{кр}, 273) - (H_{298}^\circ - H^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} = -236,680 - 5,376 = -242,056 \pm 0,090, \quad (8)$$

$$b_S = S^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{кр}, 273) = 41,354 \pm 0,010. \quad (9)$$

Термические константы воды [13].

Вещества в табл. 2 подобраны так, чтобы обеспечить сочетания: один катион — два разных аниона, один анион — два разных катиона. При этом число молей кристаллизационной воды лежат в пределах $n = 0 - 18$.

Всего по этой методике обработаны данные 124 кристаллов.

Сравнение данных колонок 2—3, 4—5, 6—7 табл. 2 говорит о хорошем согласии экспериментальных и расчетных величин. Справедливость предложенных уравнений наглядно подтверждается рис. 2—4. справочные данные хорошо укладываются на параллельные прямые с координатами предложенных уравнений (3—9).

Заключение

1. Константы в линейном уравнении взаимосвязи термических констант кристаллогидратов зависят от термодинамических свойств безводной соли и кристаллизационной воды с учетом их энтропии и остаточной энтальпии.

2. Полученные результаты позволяют утверждать, что термические константы нестехиометрических соединений линейно взаимосвязаны. При этом тангенс угла наклона линейной зависимости зависит от коэффициента нестехиометрии и термических констант примесного компонента, а свободный член — от термических постоянных основы.

3. Для расчета термических констант кристаллогидратов необходимо и достаточно знание двух термодинамических характеристик безводной соли.

Список литературы

1. Менделеев Д.И. Растворы. М.: АН СССР, 1959. 1163 с.
2. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.
3. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
4. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с.
5. Рябухин А.Г. Взаимосвязь между стандартными энергиями Гиббса образования иона металла в водном растворе и его кристаллического гидроксида // Журнал физической химии, 1979. Т. LIII. № 3. С. 727—728.
6. Рябухин А.Г. Взаимосвязь энтальпии и свободной энергией образования ионов металлов в водном растворе. // Журнал физической химии, 1979. Т. LIII. № 4. С. 996—979.
7. Рябухин А.Г. Взаимосвязь энтальпии и свободной энергией кристаллических гидроксидов. // Журнал физической химии, 1979. Т. LIII. № 4. С.1004—1006.
8. Рябухин А.Г. Взаимосвязь стандартной энтальпии образования иона в водном растворе и его кристаллического гидроксида. // Журнал физической химии, 1979. Т. LIII. №4. С.995—996.
9. Термические константы веществ. Справ. изд. в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, 1974. Т. V—VII.
10. Термодинамические свойства веществ. Справ. / Под ред. В.А. Рябина, М.А. Остроумова, Т.Ф. Свит. Л.: Химия, 1977. 389 с.
11. Рябухин А.Г. Расчет стандартной энтропии гидратированных катионов // Журнал физической химии, 1981. Т. LV. №7. С. 1670—1673.
12. Frank H.S., Evans M.W. //Journal of physical chemistry, 1945. V.13. 507 p.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. изд. в 4 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. I. Кн.1, 2. 495 с.