Термодинамические свойства гексагидрата сульфата аммония-магния $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$

Докладчик: Косова Дарья

Актуальность работы

Промышленность:

- Строительная
- Металлургическая ($(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$ - основной продукт вскрытия магнийсодержащих руд)
- Агрохимическая (N – макроэлемент, S, Mg – мезоэлементы)

Экология:

- Аккумуляция CO_2 (В составе $MgCO_3$)

Геология:

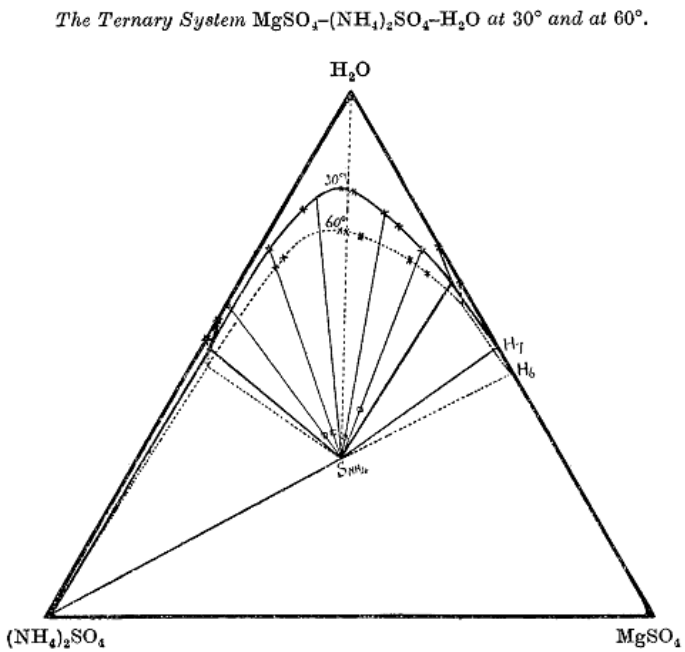
- Образование эвапоритовых отложений
- Выветривание сульфидных минералов в угольных месторождениях (бузингалит на Земле в основном был обнаружен в угольных месторождениях и в составе вулканических пород)
- Моделирование геологической эволюции планет, в частности, Марса ($(NH_4)_2SO_4$ и $MgSO_4(H_2O)_n$ обнаружены в составе грунта)

Цель работы – изучение термодинамических свойств минерала «бузингалит» $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$

План работы

- Синтез $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$
- Анализ $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$
- Определение термической стабильности $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$
- Измерение параметров плавления $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$
- Измерение температурной зависимости теплоемкости в диапазоне температур 6К – температура разложения кристаллогидрата методом адиабатической калориметрии
- Вычисление термодинамических функций $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$

Синтез $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$



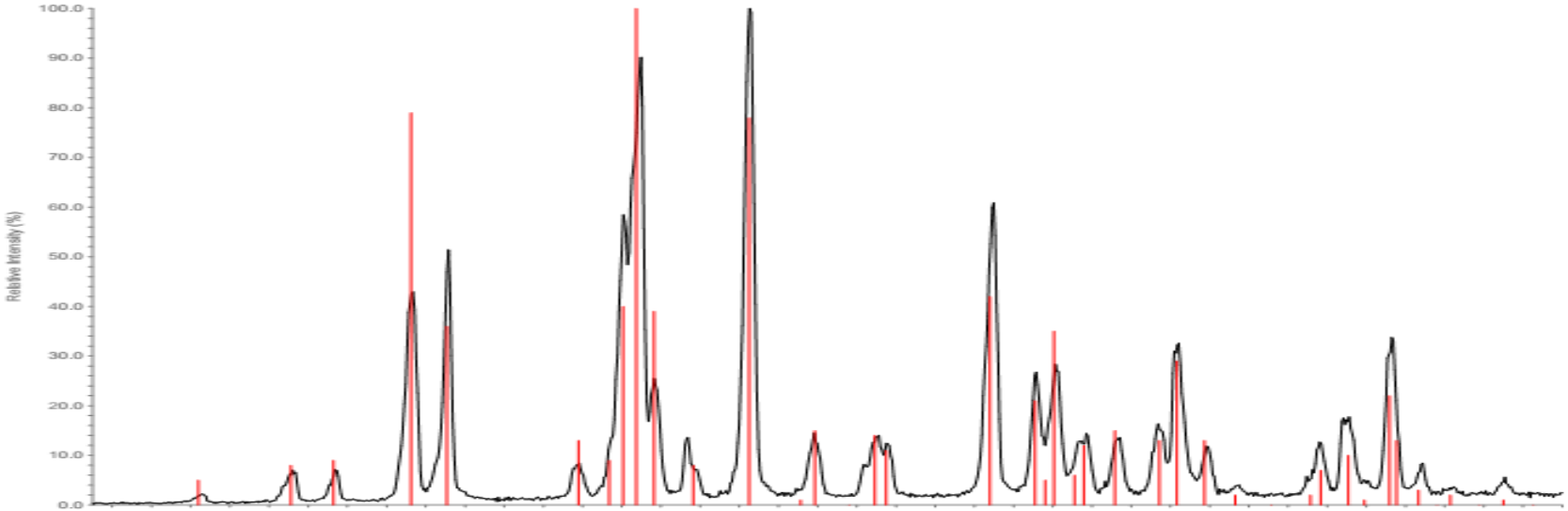
[Weston-1922]

T=60 °C → T=25 °C

$$\left.\begin{array}{r} MgSO_4(H_2O)_7 \\ (NH_4)_2SO_4 \\ H_2O \end{array}\right\} (NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$$

Анализ кристаллов

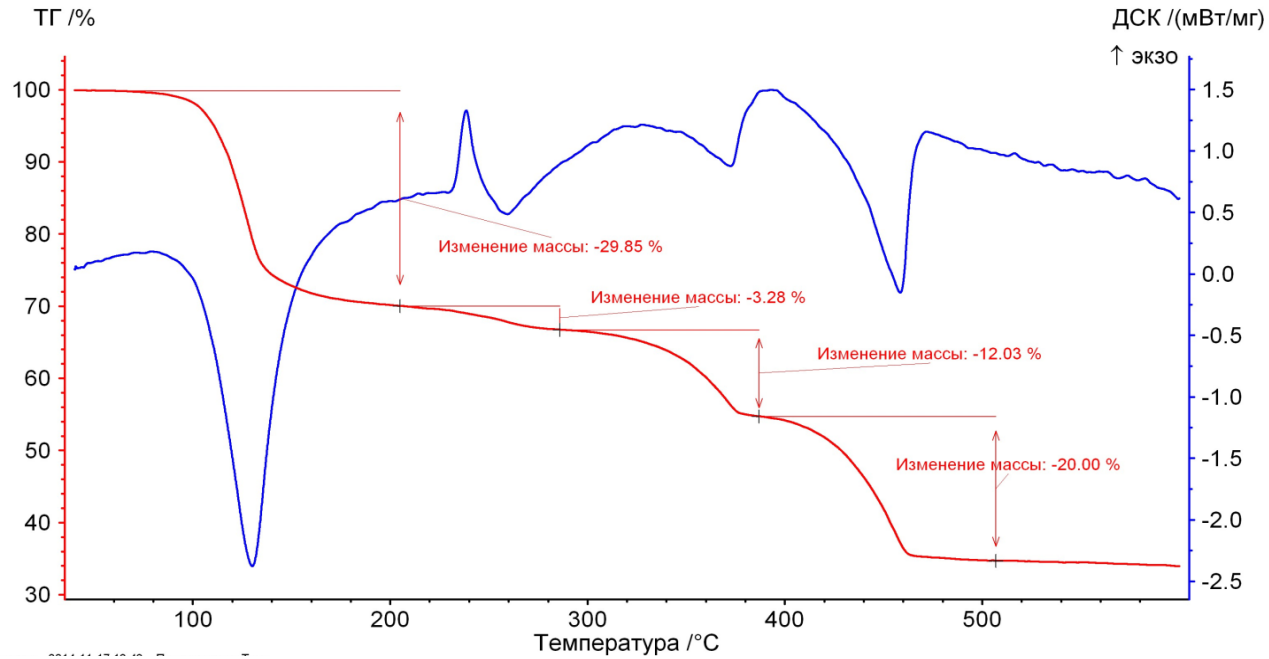
1. РФА [ICDD 35-771]

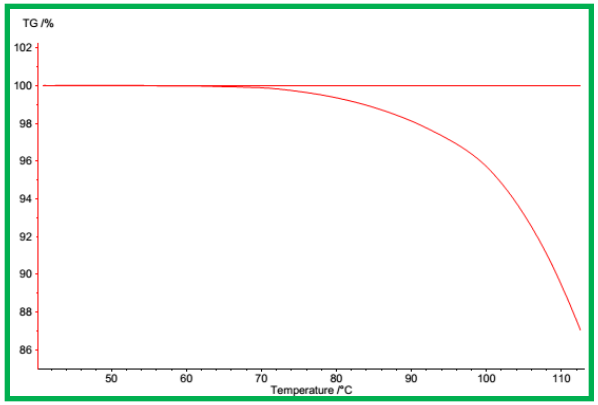


2. Химический анализ

Частица	Найдено, масс. %	Вычислено, масс. %	Метод
Mg2+	6,73	6,74	титрование
NH4+	10,00	10,00	титрование
SO42-	53,29	53,28	гравиметрия
H2O	29,98	29,98	разность

Термическая стабильность





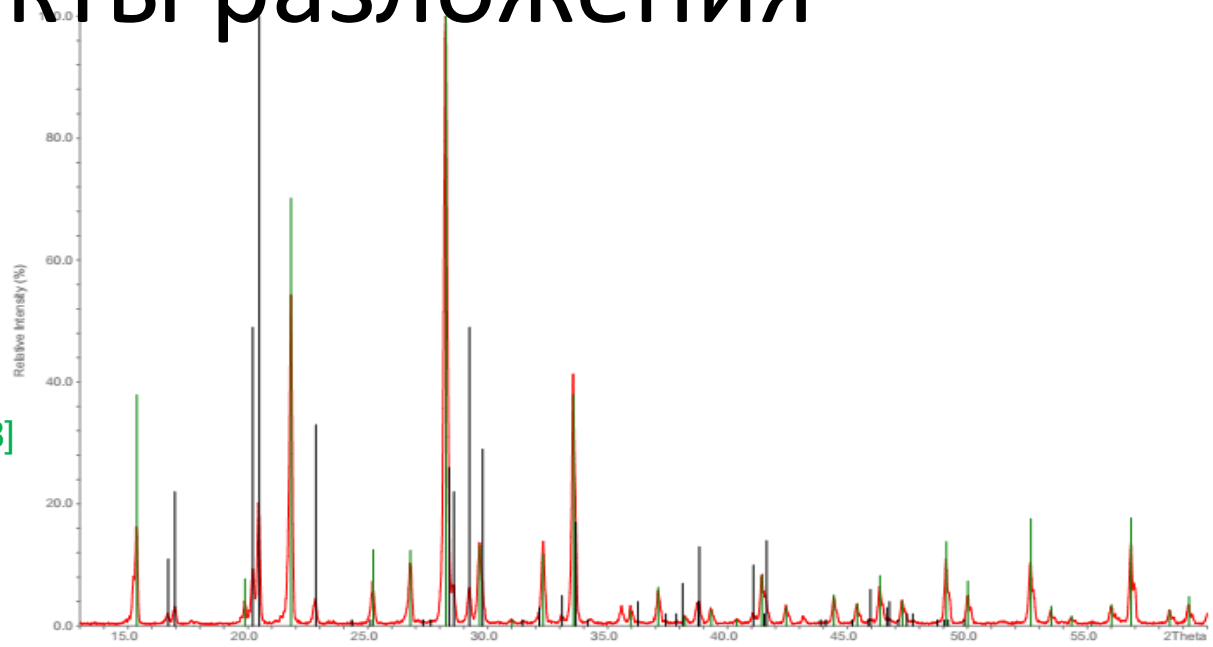
T разл. = 60 °C (атмосферное давление, сухой воздух 20 мл/мин)

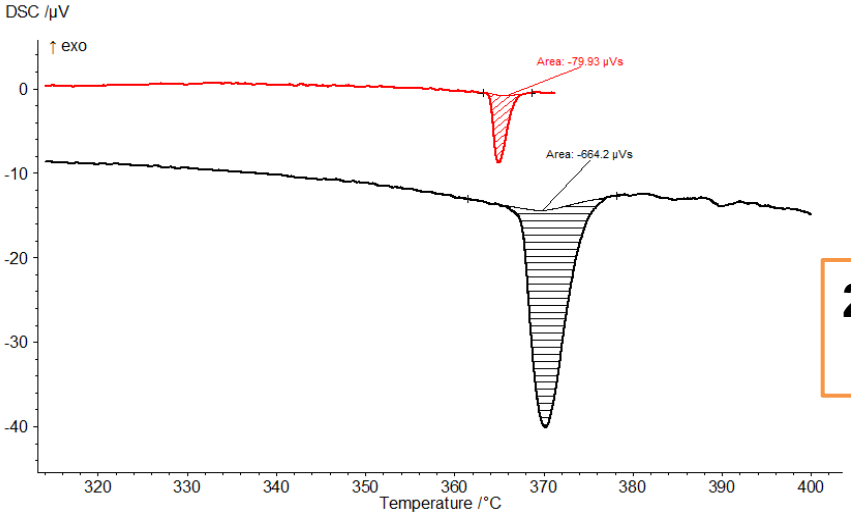
Продукты разложения

Продукты разложения $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$

$(NH_4)_2SO_4$ [ICDD 40-660, Kosova-2014]

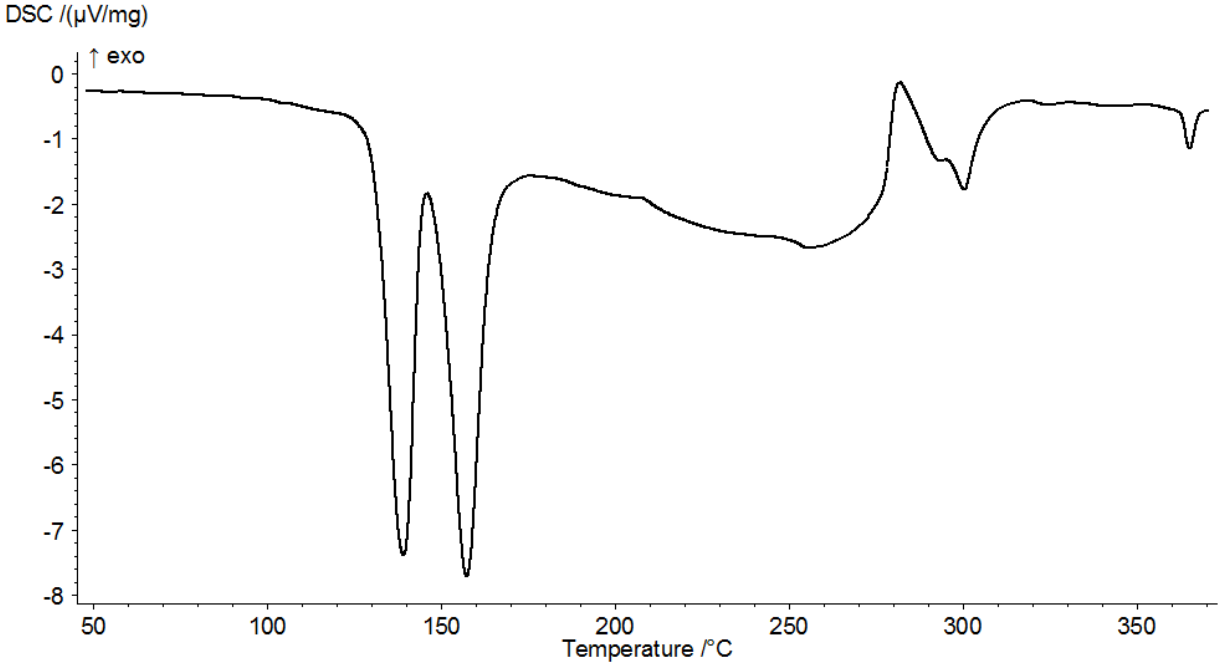
$(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$ [Zacek-1988]





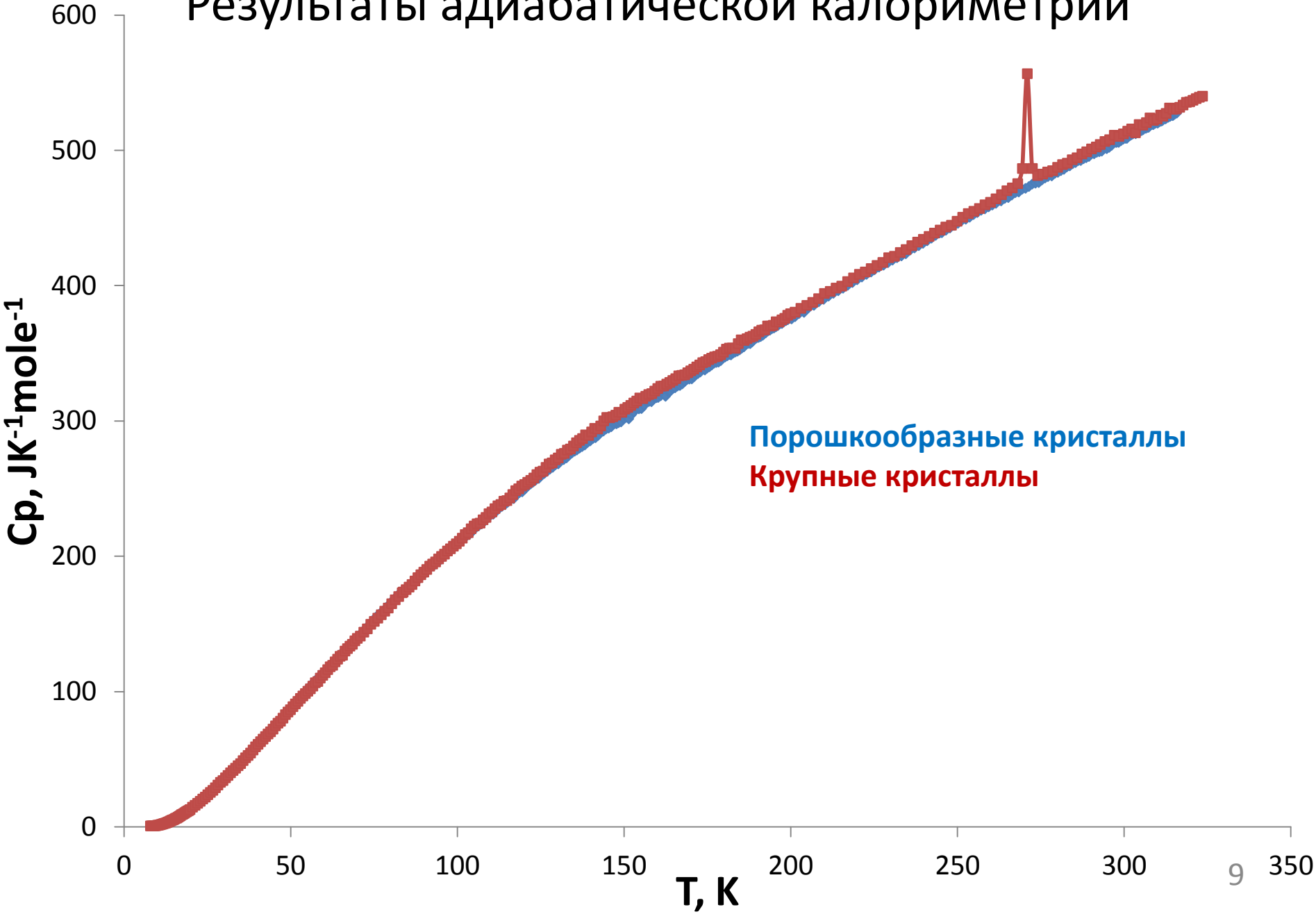
$$2(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6 \xrightarrow{T} (NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 12H_2O\uparrow$$

Температура плавления



T_m, °C	Условия съемки	Источник
131±0,3	**p=100 бар, HR=10°/мин**	**настоящая работа**
124±4	атм. давление, HR=2 °/мин	[Voigt-1993]

Результаты адиабатической калориметрии

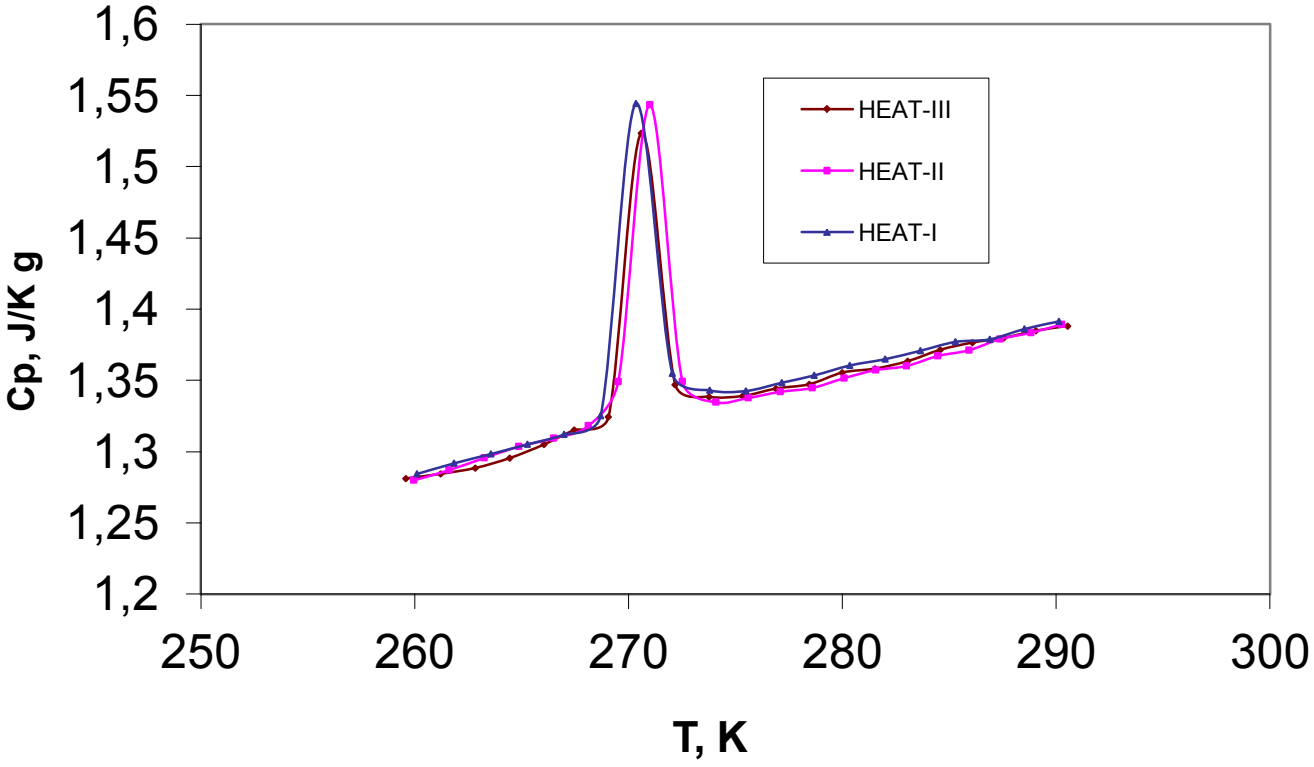


Обратимый фазовый переход **крупных кристаллов** при 270К (адиабатическая калориметрия)

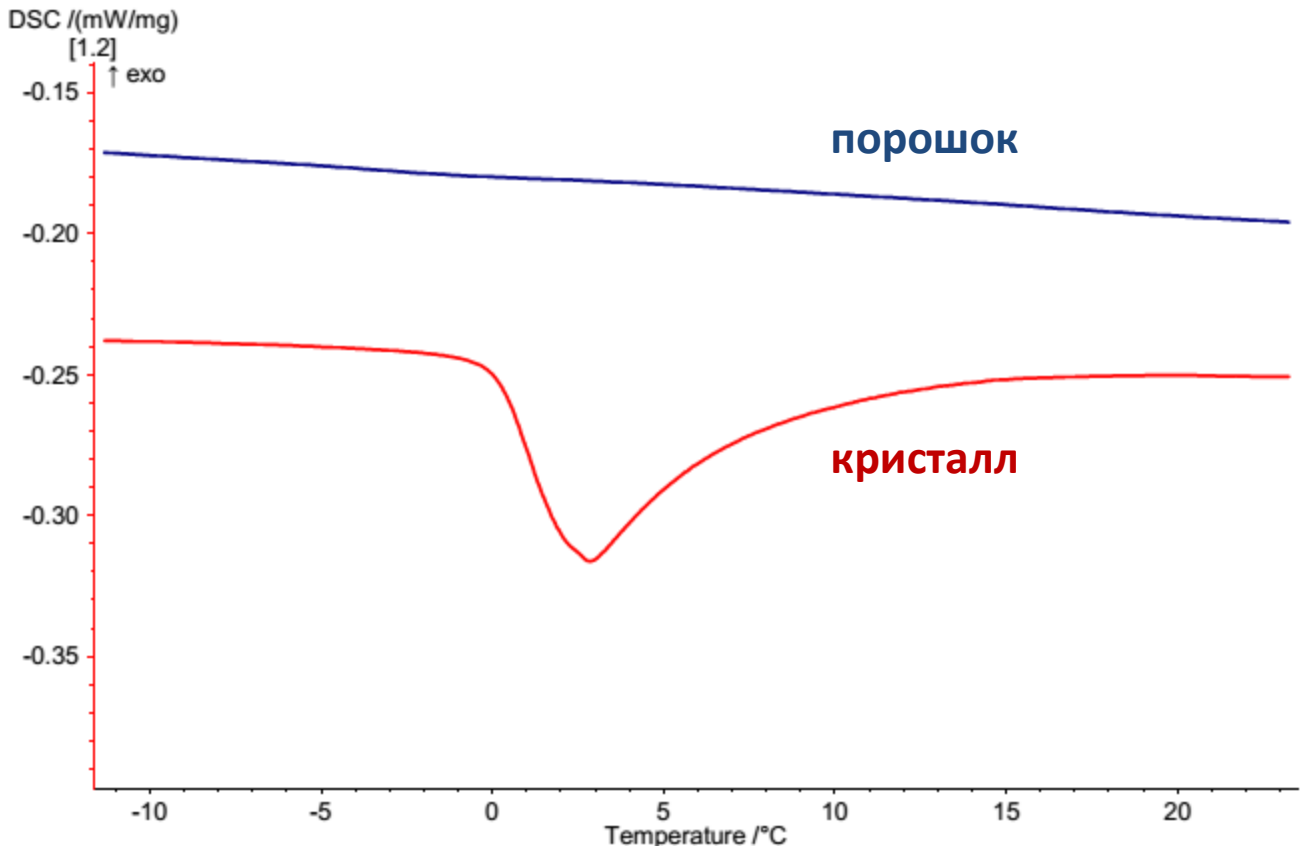
Размеры кристаллов:

Крупные кристаллы ~ 10 000 мкм

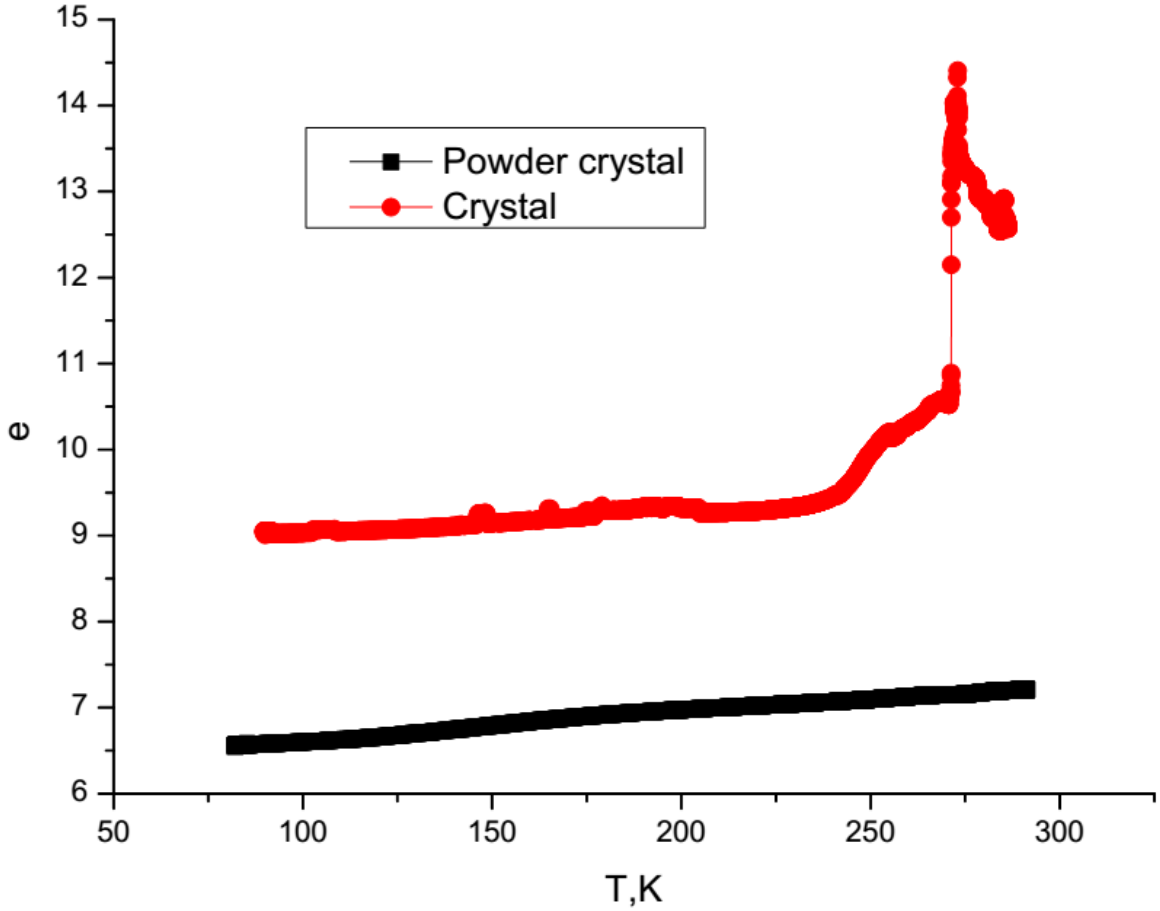
Измельченные в агатовой ступке кристаллы ~ 100 – 1000 мкм



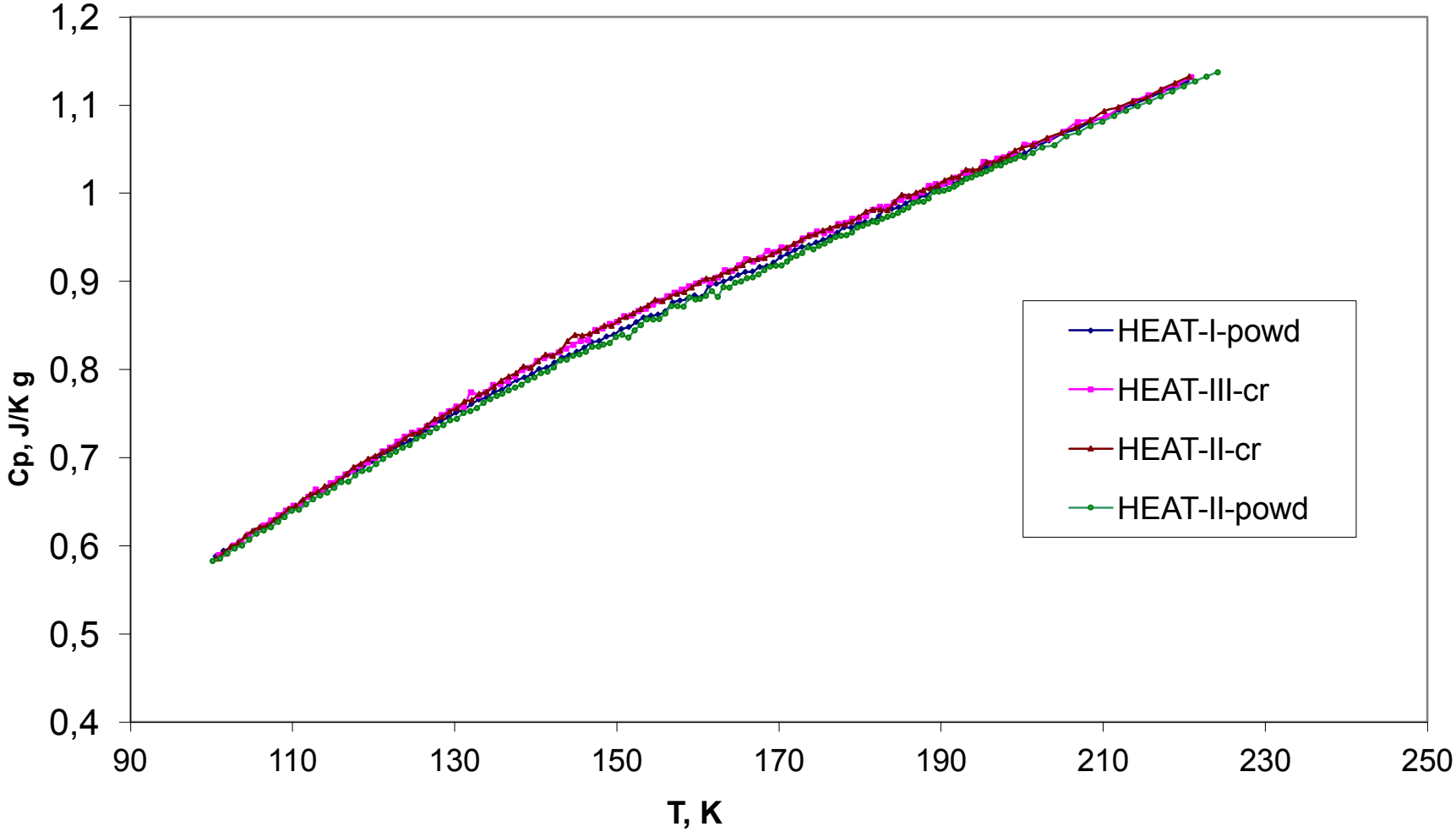
Обратимый фазовый переход **крупных кристаллов** при 270К (ДСК)



Обратимый фазовый переход **крупных кристаллов** при 270К (диэлектрическая проницаемость)



Наибольшее отклонение теплоемкостей мелкокристаллического и крупнокристаллического образца порядка 2% (ошибка метода 0,2%)



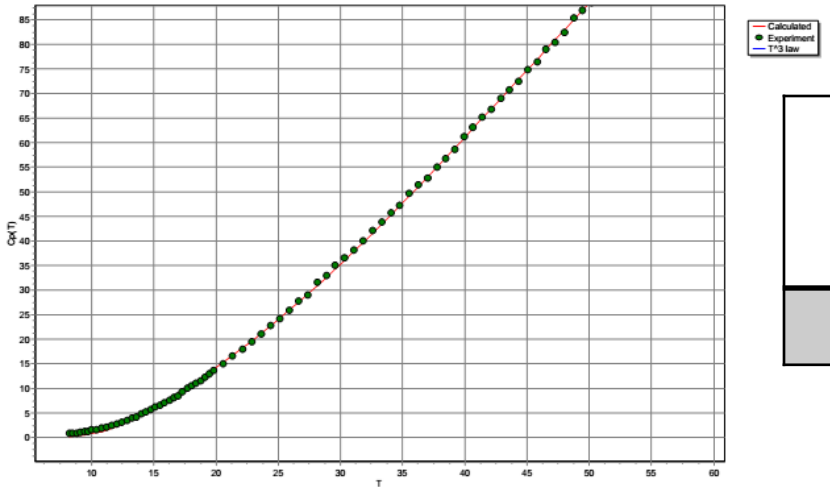
Расчет термодинамических функций по данным адиабатической калориметрии

$$C^\circ_p(T) = 3R\sum_{N=i} a_i \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T)-1]^2} \qquad S(T)=\sum_i a_i S_{En}\left(\frac{\theta_i}{T}\right) \qquad S_{En}(x)=3R\left[\frac{x}{\exp(x)-1}-\ln(1-\exp(-x))\right],\ x=\frac{\theta}{T}$$

Мелкокристаллический образец

Параметр	a_1	Θ_1, K	a_2	Θ_2, K	a_3	Θ_3, K	a_4	Θ_4, K
значение	6,58	205,0	2,03	84,5	9,18	475	17,34	1276
абс.ошибка	0,21	7,3	0,19	3,0	0,20	12	0,15	15

Approximation errors:
Root mean square (RMS) = 6,10E-001
Mean error = 4,68E-001
Maximum error = 2,49E+000 at T = 162,46



S°_{298}, ***Дж/мольК***
519,26

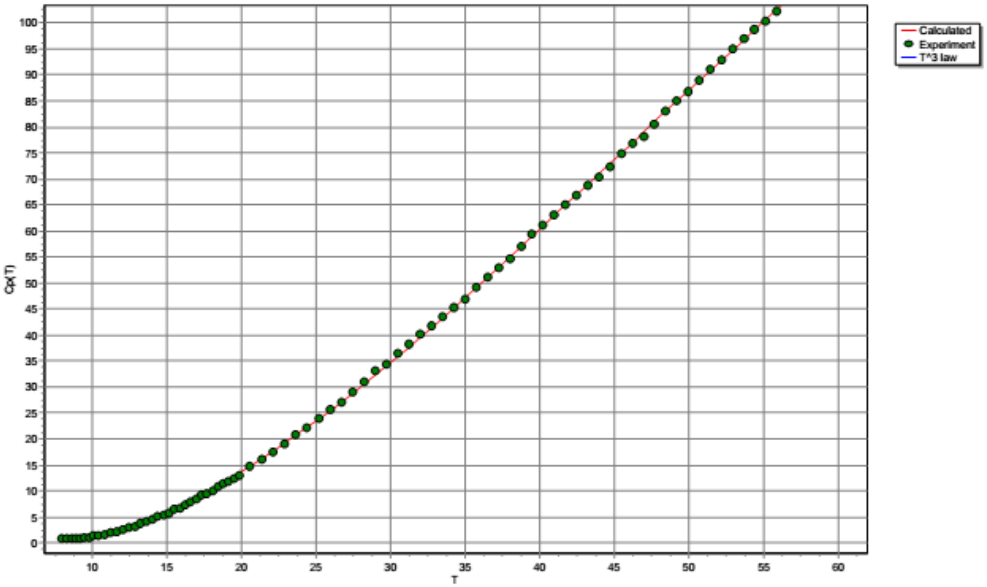
N	Макс. относительная ошибка, %	T, K
1	156	55,3
2	72	28,13
3	38	17,69
4	0,8	162,46
5	0,8	162,46

Расчет термодинамических функций по данным адиабатической калориметрии

Крупнокристаллический образец

Параметр	a_1	Θ_1, K	a_2	Θ_2, K	a_3	Θ_3, K	a_4	Θ_4, K
значение	1,88	83,3	6,15	198	19,65	1403	10,55	466
абс.ошибка	0,30	4,9	0,26	10	0,48	27	0,29	13

Approximation errors:
Root mean square (RMS) = 9,26E-001
Mean error = 6,80E-001
Maximum error = 4,27E+000 at T = 144,83



Результаты

- Оценена термическая стабильность соединения при атмосферном давлении;
- Показано, что твердыми продуктами разложения кристаллогидрата являются две соли: сульфат аммония и ефремовит;
- Определена температура плавления при внешнем давлении 100 бар;
- Измерена изобарная теплоемкость в диапазоне температур 6 – 350 К;
- Показано, что крупнокристаллический образец (линейные размеры кристаллитов порядка 1 см) имеет обратимый фазовый переход при 270К
- Рассчитаны термодинамические функции для порошкообразного и крупнокристаллического вещества.

План работы на будущее

- Определить энатльпию образования $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$ методом калориметрии растворения
- Измерить фазовый переход при 270К с меньшим шагом по температуре (0.2 К)
- Определить средний размер кристаллитов, полученных перетиранием в агатовой ступке
- РСА кристаллов при температурах ниже фазового перехода
- Провести анализ литературы на предмет зависимости теплоемкости от размеров кристаллитов