



ЛАБОРАТОРИЯ  
ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ

МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



# Экспериментальное определение термодинамических функций цеолитов

Козин Н.Ю.

Научный руководитель: Успенская И.А.



- Экспериментальные методы:
  - метод сжигания
  - калориметрия твердофазных реакций
  - кислотная калориметрия
  - высокотемпературная калориметрия растворения
- Расчетные методы

Измерение теплоты сгорания вещества сильными окислителями ( $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ) в калориметрических бомбах. Первый способ определения опорных термодинамических констант – энтальпий образования оксидов.

## Фторная калориметрия:

- ✓ стехиометрические высшие фториды, газообразные продукты, удобные для идентификации
- ✓ проверены энтальпии образования минералов, ранее неточно определенных кислородной калориметрией

## Недостатки

- Несовершенство структуры продуктов сгорания, неполнота сгорания (для горения в  $O_2$ )
- Аппаратная сложность
- Отсутствие универсальной методики

$\Delta_f H(SiO_2) = -878,6 \pm 6,3$  кДж/моль (в кислороде, не учли образование SiO) [Humphrey and King, 1952]

$\Delta_f H(SiO_2) = -910,94 \pm 1,42$  кДж/моль (во фторе)[Wise et al., 1963]

Растворение минералов в водных растворах кислот (HF или HCl).  
Эксперимент проводят в адиабатическом режиме.

- + Высокая точность измерения +0,02%
- + Стандартное вещество  $\alpha$ -кварц ( $\Delta_{ds} H(\text{SiO}_2) = -138,07 \pm 0,08$  кДж/моль )
- + Ошибка определения энтальпии растворения варьируется от 0,2 до 2,0 кДж/моль, ошибка определения энтальпий реакции от десятых до пяти кДж/моль
  
- Долго устанавливается равновесие (несколько часов)
- Неполное превращение
- Рабочий диапазон 25-90 °С
- Минералы истираются в порошок, важен размер фракций
- Силикаты в целом плохо растворяются даже в плавиковой кислоты, образуются нерастворимые фториды

## Определение тепловых эффектов растворения веществ в жидком расплаве металла или оксидов

- ✓ Рабочий диапазон температур 65 – 1000 °C
- ✓ Растворение образцов быстрее, чем в кислотной калориметрии (до полутора часов)
- ✓ Небольшая навеска (10-100 мг)
- ✓ Соблюдается условие бесконечного разбавления
- ✓ Погрешность определения энтальпии образования минералов (из оксидов) 1-2 кДж/моль

# Характеристики методов



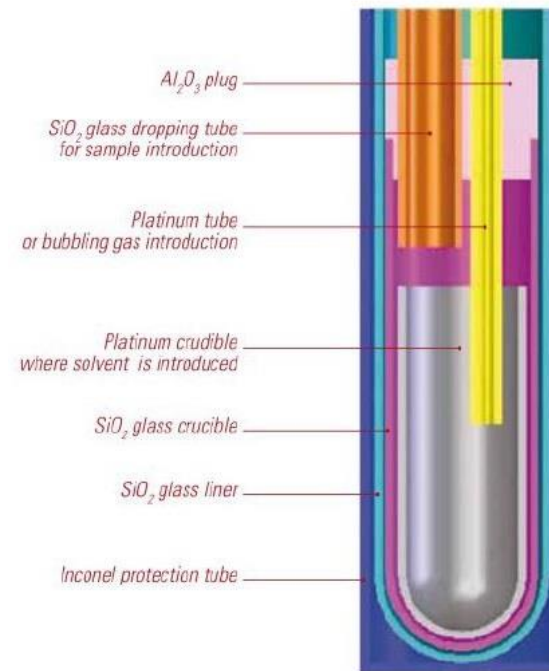
Характеристики методов	Растворение в кислотах	Растворение в расплавах
Температуры растворения	25-90°C	600-1000°C
Масса образца в одном опыте	500-2000 мг	<b>5-50 мг</b>
Минимальная погрешность $\Delta H^0_f$ , кДж/моль	~0,4-0,8	~0,4-0,8
Влияние разбавления и изменения концентрации раствора	значительное	<b>практически отсутствует</b>
Растворимость оксидов и силикатов	удовлетворительная или плохая	<b>практически отсутствует</b>
Работа с минералами, содержащими: 1. летучие компоненты (ОН-, F-, Cl-, H <sub>2</sub> O и др.) 2. Окисляющиеся компоненты (Fe <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup> и др.)	<b>возможна</b>  <b>возможна</b>	затруднительна (резко возрастает погрешность)  возможна при введении дополнительных средств защиты
Примеры определения $\Delta H^0_f$ , кДж/моль:		
CaSiO <sub>3</sub>	-88,91±0,46 [Torgeson and Sahama, 1948]	-87,91±1,05 [Charlu et al., 1978]
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-57,99±1,26 [King et al., 1967]	-58,16±1,38 [Киселева и др., 1979]

# Микрокалориметр Кальве



Аппаратная реализация высокотемпературной расплавной калориметрии – теплопроводящий микрокалориметр Кальве.

Метод основан на измерение с помощью батарей термопар теплового потока между оболочками калориметра.



# Примеры растворителей-расплавов



Состав расплава	Температурный интервал, К	Растворяемые фазы	Ограничения
$2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	923-1173	Силикаты, оксиды: $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{NiO}$ , $\text{CaO}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{CdO}$ , $\text{Cu}_2\text{O}$	Расплав образует нерастворимые осадки с $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , нельзя использовать в восстановительной атмосфере
$9\text{PbO} \cdot 3\text{CdO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	923-1173	Силикаты, оксиды: $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{NiO}$ , $\text{CaO}$ ,	Те же, но и недостаточные буферные свойства
$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$	903-1023	$\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{NiO}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{CuO}$	$\text{SiO}_2$ и другие кислотные оксиды растворяются медленно, нельзя использовать в восстановительной атмосфере, летуч при $T > 970 \text{ K}$
$0,35\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,30\text{SiO}_2$	1073-1173	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{CaO}$ , $\text{FeO}$ , $\text{MnO}$ в восстановительных условиях	Гигроscopic, требует специальных условий для хранения





- Готовят плавлением стехиометрической смеси борной кислоты и оксида свинца (1:1) в печи при 800 °С
- Прозрачное желтое стекловидное вещество при комнатной Т
- Расплав очень агрессивен ко всем материалам (кроме Pt и Au)
- Деформирует посуду при охлаждении, расплав реагирует с платиной при длительном хранении
- Остатки стекла на платине удаляются длительным кипячением в 25-30% азотной кислоте (*эффективный способ чистки платиновой посуды*)
- Предельная емкость (соблюдение условия бесконечного разбавления) – примерно 100-150 мг вещества на 30 г расплава

- ✓ Необходима для определения энтальпии растворения и теплосодержания минералов
- ✓ Проводят методом сброса эталона в расплав или пустой тигель
- ✓ Рассчитывают калибровочный фактор - отношение интегрального сигнала к рассчитанному из для эталона значению инкремента энтальпии  $\Delta H^0_T - \Delta H^0_{298,15K}$
- ✓ Желательно калибровку проводить тем же способом, что будет проводится основное измерение

# Термохимический цикл



$\text{Na}_{1.56}[\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{10.44}\text{O}_{24}]_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} = 0.78\text{Na}_2\text{O}_{(\text{sol}, 975 \text{ K})} + 0.78\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{sol}, 975 \text{ K})} + 10.44\text{SiO}_2_{(\text{sol}, 975 \text{ K})}$	$\Delta H_1$ – measured by drop solution
$\text{Na}_{1.56}[\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{10.44}\text{O}_{24}] * 4.68\text{H}_2\text{O}_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} = \text{Na}_{1.56}[\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{10.44}\text{O}_{24}]_{(\text{xl}, 1073 \text{ K})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g}, 1073 \text{ K})}$	$\Delta H_2$ – measured by drop in empty crucible
$\text{Na}_{1.56}[\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{10.44}\text{O}_{24}]_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} = \text{Na}_{1.56}[\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{10.44}\text{O}_{24}]_{(\text{xl}, 1073 \text{ K})}$	$\Delta H_3$ – measured by drop in empty crucible
$\text{Na}_2\text{CO}_3_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} = \text{Na}_2\text{O}_{(\text{sol}, 1073 \text{ K})} + \text{CO}_2_{(\text{g}, 1073 \text{ K})}$	$\Delta H_4$ - measured by drop solution
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} + \text{CO}_2_{(\text{g}, 298 \text{ K})} = \text{Na}_2\text{CO}_3_{(\text{xl}, 298 \text{ K})}$	$\Delta H_5 = -320,9 \pm 0,4$ kJ/mol (*)
$\text{CO}_2_{(\text{g}, 298 \text{ K})} = \text{CO}_2_{(\text{g}, 1073 \text{ K})}$	$\Delta H_6 = 30,59$ kJ/mol (*)
$\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} = \text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{sol}, 1073 \text{ K})}$	$\Delta H_7$ - measured by drop solution
$\text{SiO}_2_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} = \text{SiO}_2_{(\text{sol}, 1073 \text{ K})}$	$\Delta H_8$ - measured by drop solution
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l}, 298 \text{ K})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g}, 1073 \text{ K})}$	$\Delta H_9 = 24,13$ kJ/mol (*)
$0.78\text{Na}_2\text{O}_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} + 0.78\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} + 10.44\text{SiO}_2_{(\text{xl}, 298 \text{ K})} + 4.68\text{H}_2\text{O}_{(\text{l}, 298 \text{ K})} =$ $\text{Na}_{1.56}[\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{10.44}\text{O}_{24}] * 4.68\text{H}_2\text{O}_{(\text{xl}, 298 \text{ K})}$ $\Delta H_{f,ox} = -\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + 0.78(\Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_6) + 0.78\Delta H_7 + 10.44\Delta H_8 + 4.68\Delta H_9$	$\Delta H_{f,ox}$

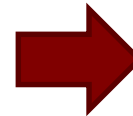


- «Прямое растворение» вещества при T калориметра:
  - + Стабильность базовой линии
  - Метод непригоден при окислении, дегидратации образца
- Сброс в расплав - измерение энтальпии растворения + приращение энтальпии:
  - Проблема контейнеров
  - + Метод пригоден для широкого круга соединений, в т.ч. неустойчивых при высоких T
- Сброс в пустой тигель – измерение приращения энтальпии  $\Delta H^0_T - \Delta H^0_{298,15\text{ K}}$ :
  - + Использование малых навесок вещества
  - + Определение энтальпий фазовых переходов, окисления, дегидратации

- Для фаз с летучими компонентами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ):
  - Невозможна калориметрия прямого растворения
  - Неизвестно состояние компонента при растворении

Способы измерений минералов,  
содержащих летучие компоненты:

1. Определение энтальпии дегидратации с помощью сброса в пустой тигель исходного вещества и продукта разложения (Киселева)
2. Продувание калориметрической ячейки потоком газа (Навротски)



Комбинация методов с учетом данных о корродировании платины при 975 К

# Определение $\Delta H_f$ цеолитов калориметрией сброса



- На величину теплового эффекта оказывает влияние размер фракции (кристаллы растворяются дольше, чем порошки)
- Сложно зафиксировать степень дегидратации цеолита  $\longrightarrow$  невозпроизводимые данные по растворению безводного минерала
- Агрессивная среда растворителя  $\longrightarrow$  наклон базовой линии сигнала

Минералы	$(H_{1073}^0 - H_{298}^0)$ , кДж/моль	$(H_{1073}^0 - H_{298}^0) + \Delta H_{solv}$ , кДж/моль
$\text{Na}_{1.56}[\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{10.44}\text{O}_{24}] \cdot 4.68\text{H}_2\text{O}$	1066,7 $\pm$ 6,8	989 $\pm$ 12
$\text{Na}_{1.56}[\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{10.44}\text{O}_{24}]$	936,2 $\pm$ 6,1	976,9 $\pm$ 1,8
$\alpha$ -корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$		122,3 $\pm$ 0,7
$\alpha$ -кварц $\text{SiO}_2$		47,8 $\pm$ 1,2
карбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3$		238,9 $\pm$ 2,9

