

К. У. ДЖАМАНСАРИЕВА, Г. С. СДИКОВА, Г. С. КУАНЫШЕВА

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ

Получение различных материалов на основе конденсированных фосфатов, а также концентрированных удобрений связано с процессами растворения фосфатов с последующей гидролитической деструкцией. Для решения некоторых технологических вопросов, связанных с получением тех или иных продуктов в форме конденсированных фосфатов, необходимо иметь данные, характеризующие скорости растворения и гидролиза линейных и циклических фосфатов в зависимости от природы катионов и анионов, входящих в состав полимеров. Поскольку возможна ситуация, когда в одном случае или в отношении одного процесса к веществу предъявляют требование повышенной стабильности или в отношении другого процесса – пониженной стабильности и повышенной реакционной способности. Поэтому настоящая работа посвящена изучению стабильности циклических фосфатов в зависимости от природы катионов s^1 , s^2 , p^1 , d -элементов и числа атомов фосфора, составляющих данную структуру.

В целях качественного прогноза различия реакционной способности рассматриваемых со-

единений использованы общие принципы прогнозирования различия химической активности твердых веществ, предложенные ранее Х. К. Оспановым.

Расчеты термодинамических функций образования индивидуальных веществ, в частности, стандартная энергия Гиббса образования и средняя атомная энергия Гиббса циклических фосфатов были проведены согласно методикам, описанным в [1, 2]. Сущность метода заключается в представлении полимерных соединений в виде гомологических рядов, увеличивающихся на один и тот же ион.

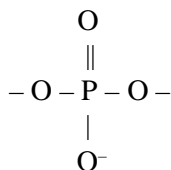
На основании принципа аддитивности сложных молекул инкремент любого иона ряда определяется суммированием к инкременту первого члена ряда необходимого количества инкремента иона, постоянного для каждого ряда.

Результаты расчетов термодинамических функций ($-\Delta_f G^0$, $-\Delta_f \bar{G}_{ат}^0$) образования циклических фосфатов, образуемых s^1 , s^2 , p^1 , d -элементами представлены в таблице.

Термодинамические функции циклических фосфатов при 298 К и ряды их устойчивости

№	Ионы	$P_3O_9^{3-}$		$P_4O_{12}^{4-}$		$P_6O_{18}^{6-}$	
		$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}_{ат}^0$, кДж/моль·ат	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}_{ат}^0$, кДж/моль·ат	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}_{ат}^0$, кДж/моль·ат
1	Li ⁺	3472	231	4629	231	6944	231
2	Na ⁺	3382	225	4509	225	6764	225
3	K ⁺	3443	229	4590	229	6886	229
4	Mg ²⁺	6710	248	4473	248	6710	248
5	Ca ²⁺	6993	259	4662	259	6993	259
6	Sr ²⁺	7026	260	4684	260	7026	260
7	Zn ²⁺	5831	216	3887	216	5831	216
8	Cd ²⁺	5602	207	3734	207	5602	207
9	Hg ²⁺	4802	177	3202	177	4803	177
10	Mn ²⁺	6108	226	4072	226	6108	226
11	Fe ²⁺	5606	207	3737	277	5606	207
12	Co ²⁺	5522	204	3681	204	5522	204
13	Ni ²⁺	5496	203	3664	203	5496	203
14	Cu ²⁺	5129	189	3419	189	5120	189
15	Al ³⁺	3013	231	12055	231	6027	231
16	Ga ³⁺	2653	204	10612	204	5306	204
17	In ³⁺	2583	198	10333	198	5166	198
18	Tl ³⁺	2238	172	8955	172	4477	172

Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что значения средней атомной энергии Гиббса, как и ожидалось, остаются постоянными независимо от природы аниона, т.е. от числа атомов фосфора (P_n), входящих в состав циклов полимеров. Это обстоятельство объясняется особенностью строения циклических фосфатов, состав которых определяется наличием лишь одного типа PO_4 -структурных единиц (срединных):



Сопоставление значений средних атомных энергий Гиббса показало, что в ряду циклических фосфатов, образуемых s^1, s^2, p^1 -элементами, расположенными по вертикали в периодической системе элементов устойчивость должна меняться в следующем порядке:

1. $Li_n P_n O_{3n} > K_n P_n O_{3n} > Na_n P_n O_{3n}$, где n – число атомов фосфора ($n = 3, 4, 6$) в фосфате.

2. $Sr_n P_n O_{3n} > Ca_n P_n O_{3n} > Mg_n P_n O_{3n}$, т.е. устойчивость линейных фосфатов, образуемых s^2 -элементами IIА подгруппы уменьшается от стронция к магнию. Полученную последовательность изменения устойчивости можно объяснить увеличением радиусов ионов от магния к стронцию, уменьшением ионизационного потенциала, усилением основных свойств сверху вниз по группе, а также поляризующим действием катионов.

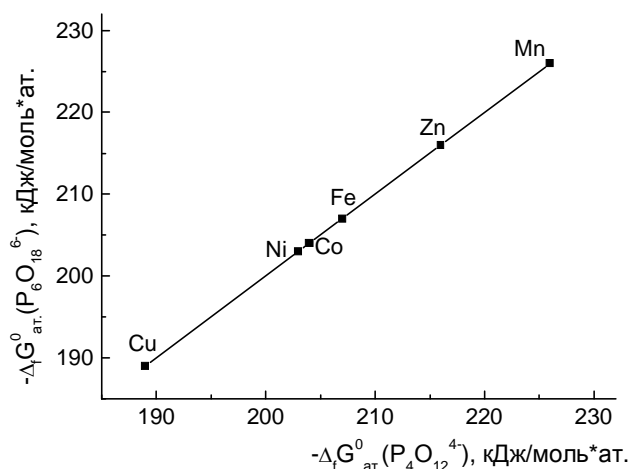


Рис. 1. Взаимосвязь между средними атомными энергиями Гиббса образования циклотетрафосфатов и циклогексафосфатов 3d-элементов

3. $AlP_n O_{3n} > GaP_n O_{3n} > InP_n O_{3n} > TlP_n O_{3n}$ – в данном ряду с увеличением порядковых номеров и радиусов ионов p^1 -элементов происходит уменьшение устойчивости от алюминия к индию, независимо от числа атомов фосфора в молекуле.

4. $Zn_n P_n O_{3n} > Cd_n P_n O_{3n} > Hg_n P_n O_{3n}$ устойчивость циклофосфатов, образуемых элементами IIВ подгруппы уменьшается от цинка к ртути. Такая последовательность изменения устойчивости очевидно связано с увеличением радиуса ионов и эффектом проникновения электрона к ядру.

Сопоставление изменения устойчивости циклических фосфатов, образуемых катионами элементов, расположенными по горизонтали в периодической системе элементов, в частности, для 3d-элементов показывает, что наиболее устойчивыми должны быть циклофосфаты марганца, а наименее устойчивыми циклофосфаты меди:

1. $Mn_n P_n O_{3n} > Zn_n P_n O_{3n} > Fe_n P_n O_{3n} > Co_n P_n O_{3n} > Ni_n P_n O_{3n} > Cu_n P_n O_{3n}$.

Сравнение значений средних атомных энергий Гиббса для двух рядов циклических фосфатов (циклотетра- и циклогекса-) показало существование прямолинейной зависимости (рис. 1).

2. $Mg_n P_n O_{3n} > AlP_n O_{3n} > Na_n P_n O_{3n}$, т.е. изменение значений ($-\Delta_f G_{ат.}^0$) для циклических фосфатов, образуемых элементами третьего (Na, Mg, Al) периода аналогично изменению значений первых энергий ионизаций (I_1) атомов элементов Na (5,138), Mg (7,644), Al (5,984). Т.е. при переходе от Na к Mg энергия ионизации возрастает. Это объясняется увеличением заряда ядра (число электронных слоев при этом остается одним и

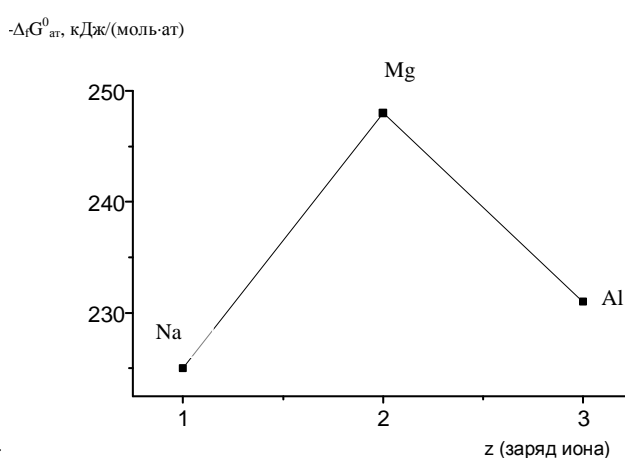


Рис. 2. Зависимость значений средних атомных энергий Гиббса циклотетрафосфатов натрия, магния, алюминия от заряда ионов

тем же). Однако I_1 возрастает неравномерно. У Al наблюдается уменьшение I_1 (рис. 2), за счет наличия неспаренного электрона.

Эта закономерность вытекает из особенностей электронного строения. У магния, имеющего конфигурацию $3s^2$, внешняя s-оболочка заполнена, поэтому у следующего за ним алюминия электрон поступает в p-оболочку. p-Электрон менее прочно связан с ядром, чем s-электрон, поэтому первая энергия ионизации у алюминия меньше, чем у магния

В дальнейшем данные термодинамических функций образования будут сопоставлены с кинетическими параметрами, полученными на основании экспериментальных данных по растворению и гидролитической устойчивости циклических фосфатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Оспанов Х.К.* Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое – жидкость и перспективы ее использования. Алматы, 2004. 133 с.

2. *Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашилкин А.С.* Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: Рауан, 1994. 256 с.

Резюме

s, p, d-элементтерінің цикліді фосфаттарының түзілуінің термодинамикалық функциялары ($-D_f G^0$, $-D_f \bar{G}_{at}^0$) есептелінді. Гиббстың орташа атомдық энергиясының мәндерін салыстыру негізінде циклофосфаттардың тұрақтылық қатары алынды.

Summary

The thermodynamically functions of formation ($-D_f G^0$, $-D_f \bar{G}_{at}^0$) cyclic phosphates of s, p, d-elements were calculated. The sequences of stability cycle phosphates were taken on the bases of comparison meaning of average atomic energy Gibbs ($-D_f \bar{G}_{at}^0$).

УДК 661.632.72

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева;

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Поступила 14.08.07г.

И. З. КАШКИНБАЕВ

ТЕХНОЛОГИЯ ЗАМОНОЛИЧИВАНИЯ, СТЫКОВ ТРУБ НАПРЯГАЮЩИМ БЕТОНОМ

На основе изучения организационных, конструктивных и технологических решений [1–3], а также личного опыта строительства, проектирования и эксплуатации трубопроводов и сооружений на них установлено, что существующие системы водоподачи и водоотведения имеют низкий коэффициент использования, ввиду высоких эксплуатационных потерь воды. В то же время главным недостатком при проектировании методов и способов строительства магистральных трубопроводов является недостаточность учета особенностей потерь воды через стыки и технологии их замоноличивания, следовательно, не обеспечивающих достаточную эксплуатационную надежность, экологическую безопасность и долговечность объектов трубопроводного строительства.

К настоящему времени автором накоплен большой объем экспериментально-теоретических данных, касающихся методик определения

основных строительно-технических свойств бетонов на напрягающих цементах [4, 5]. Однако ряд таких важных вопросов, как методы, способы и материалы заделки стыков труб, остаются мало изученными. Практически не исследована технология замоноличивания, связанная с особенностями напрягающих бетонов.

В данной связи нами рекомендуется способ замоноличивания стыков труб, в отличие от известных, являющийся наиболее простым, менее трудоемким и недорогим, поскольку используется давление транспортируемой жидкости, способствующей удержанию материала заделки во внутренней полости стыка труб, при этом материал работает на сжатие, а в процессе эксплуатации трубопровода заклинивание материала ведет к увеличению герметизации, в дополнение к расширяющимся и самоуплотняющимся свойствам напрягающих бетонов.