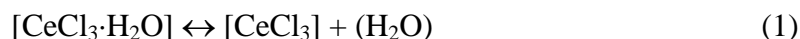


## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗШЕГО ГИДРАТА ХЛОРИДА ЦЕРИЯ

**Поляченко О.Г., Огородникова Т.Г., Войтенко С.И., Ашмянская Е.И.,  
Дудкина Е.Н., Поляченко Л.Д.  
Могилевский государственный университет продовольствия  
г. Могилев, Беларусь**

В работе [1] были приведены результаты синтеза смешанного гидрата трихлорида церия состава  $\text{CeCl}_3 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$  и показаны результаты его дериватографического исследования с использованием классического прибора системы Паулик–Паулик–Эрдей. При обработке дериватограммы образца этого гидрата нами была получена температура разложения моногидрата  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при атмосферном давлении, равная  $234^\circ\text{C}$  ( $507\text{ K}$ ). Этот результат позволяет оценить энтальпию разложения этого гидрата и температурную зависимость давления паров воды над этим гидратом, а также оценить осушающую способность безводного  $\text{CeCl}_3$ .

Для реакции



используем полученную ранее [2] приближенную величину стандартной энтропии, равную  $146,8 \pm 4$  Дж/К ( $298,15\text{ K}$ ). При температуре  $507\text{ K}$  можно получить величину  $\Delta_r S^\circ_{507}$  с учетом величины  $\Delta_r C_p^\circ$ , равной  $-7,3 \pm 3$  Дж/моль·К [2]. При температуре разложения  $507\text{ K}$  будем иметь:

$$\Delta_r S^\circ_{507} = 146,8 (\pm 4) - 7,3 \ln(507/298) = 142,9 \pm 5 \text{ Дж/К.}$$

Для расчета давления термического разложения моногидрата по реакции (1) требуется также найти энтальпию этой реакции  $\Delta_r H^\circ_T$ . Она может быть получена по уравнению

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p = 0 = \Delta_r H^\circ_{507} - T \Delta_r S^\circ_{507},$$

откуда находим:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{507} = -RT \ln K_p = 0 &= \Delta_r H^\circ_{507} - T \Delta_r S^\circ_{507}, \\ \Delta_r H^\circ_{507} = 507 \cdot 142,9 &= 72,5 \pm 2,5 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Тогда при стандартной температуре энтальпия процесса (1) будет равной:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 72500 - 7,3 (298 - 507) = 74000 \pm 3100 \text{ Дж} = 74,0 \pm 3 \text{ кДж.}$$

Полученные величины  $\Delta_r H^\circ_{298}$  и  $\Delta_r S^\circ_{298}$  дают возможность рассчитать, используя данные справочника [3], отсутствующие в литературе стандартные термодинамические характеристики моногидрата, а также найти температурную зависимость давления термического разложения моногидрата (реакция 1):

$$\ln P/P^\circ = 23,536 - 9162/T - 0,878 \ln T. \quad (2)$$

Результаты расчета этого давления (до 1 атм) представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Давление термического разложения  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.
25	0,0038	140	15
40	0,016	160	40
60	0,088	180	98
80	0,40	200	221
100	1,5	220	467
120	5,1	234	761

Таким образом, безводный трихлорид церия по своей осушающей способности располагается между хлоридами лантана и неодима. Если использовать  $\text{CeCl}_3$  для осушки этанола, то термическая устойчивость его моногидрата соответствует содержанию воды в осушенном этаноле [4], которое в равновесных условиях могло бы быть равно 0,004 масс. % при стандартной температуре.

Мы провели длительное высушивание гидрата  $\text{CeCl}_3 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $80^\circ\text{C}$  (рис. 1). Для измерений использовался мелко растертый образец гидрата массой 11,6481 г.

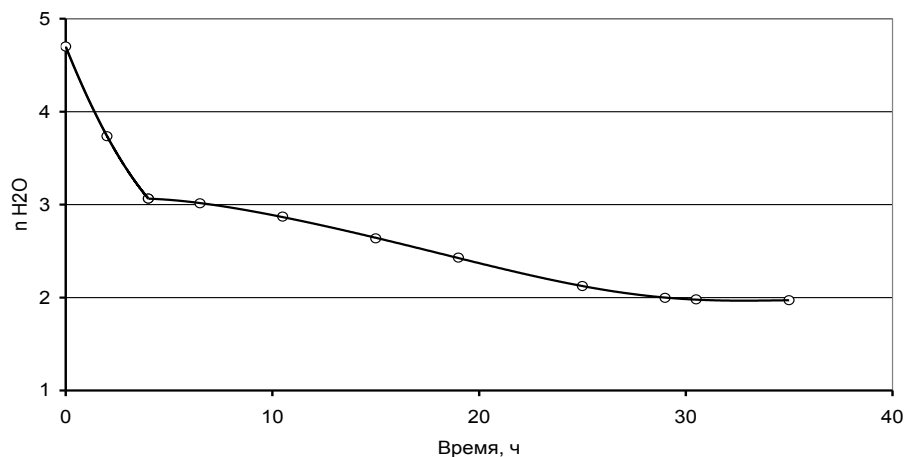


Рисунок 1 – Результаты контролируемого изотермического высушивания  $\text{CeCl}_3 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$

Мы видим, что на кривой дегидратации наблюдается слабо выраженная площадка тригидрата, а затем происходит медленная потеря воды с образованием дигидрата  $\text{CeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (общий улет воды составил 1,7296 г). Таким образом, при высушивании исходного гидрата в течение 30–40 часов можно получить образец для проведения дериватографического исследования и более точного определения температур разложения как ди-, так и моногидрата  $\text{CeCl}_3$ , поскольку эти гидраты не образуют раствора в результате инконгруэнтного плавления, как это наблюдалось при дериватографической съемке  $\text{CeCl}_3 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$  [1].

### Литература

1. Войтенко, С.И. Синтез и термическое поведение гидрата хлорида церия / С.И. Войтенко, Т.Г. Огородникова, Е.Н. Дудкина, Л.Д. Поляченко, О.Г. Поляченко // Техника и технология пищевых производств: тезисы докладов XI Международной научно-технической конференции, Могилев, 20–21 апреля 2017 г. / УО «МГУП»; редкол.: А. В. Акулич (отв. ред.) [и др.]. – Могилев, 2017. – 507 с. – С.225.
2. Поляченко, О. Г. Хлориды металлов как осушители газов и проблема устойчивости их низших гидратов / О. Г. Поляченко, Л. Д. Поляченко, Е.Н. Дудкина // Веснік МДУ імя А. А. Куляшова. N4. – Могилев, 1999. – С. 32–37.
3. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. В. П. Глушко и др. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965 – 1982. – Вып. 1–10.
4. Ашмянская, Е.И. Химические осушители газов и жидкостей / Е.И. Ашмянская, Е.Н. Дудкина, Л.Д. Поляченко, О.Г. Поляченко // Актуальные проблемы естественных наук и их преподавания: сб. науч. ст. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию МГУ имени А.А. Кулешова. 20-22 февраля 2013 г. Могилев; МГУ имени А.А. Кулешова. – Могилев: МГУ имени А.А. Кулешова, 2013. – 248 с. – С.219–222.