

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Том XXXVIII

Выпуск 5

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

МОСКВА · 1964

ОБ ОДНОМ СВОЙСТВЕ ЛИНЕЙНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ
 ДЛЯ РАСЧЕТА ИЗОБАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ
 И ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

С. А. Бутолин

М. Х. Карапостьянцем [1—4] даны приближенные методы расчета некоторых свойств различных веществ в рядах подобных соединений по уравнению

$$G_2 = AG_1 + B, \quad (1)$$

где G_2 и G_1 — свойства соединений, A , B — коэффициенты.

В [5] было использовано уравнение (1) для расчета теплот и изобарных потенциалов образования солей с катионами цинк — кадмий и стронций — барий.

Значения коэффициентов в уравнении (1) получаются из линейной зависимости, если известны экспериментальные значения G_1 и G_2 для некоторых соединений. Полученная зависимость распространяется на класс подобных соединений. Точность вычисления, в соответствии с точностью опытных данных, находится в пределах 0,3—6 ккал.

В [5, 6] приведены уравнения, связывающие теплоты образования и изобарные потенциалы в виде

$$\Delta H' = K\Delta H + L, \quad (2)$$

$$\Delta Z' = M\Delta Z + N, \quad (3)$$

где ΔH , $\Delta H'$, ΔZ , $\Delta Z'$ — соответственно, теплоты образования и изобарные потенциалы двух рядов соединений, имеющих различные катионы; K , M , L , N — коэффициенты.

Интересно показать, используя представления матричной алгебры, что $K = M = A$ и $L = N = B$.

Пусть имеют место преобразования вида

$$\Delta H' = A\Delta H, \quad (4)$$

$$\Delta Z = U\Delta H, \quad (5)$$

$$\Delta Z' = U\Delta H', \quad (6)$$

где A , U — матрицы соответствующих преобразований.

Таблица 1

Соединение	ΔH°_{298} , ккал/моль (опыт)	ΔH°_{298} , ккал/моль (расчет)	$\Delta (\Delta H^{\circ}_{298})$	Соединение	ΔH°_{298} , ккал/моль (опыт)	ΔH°_{298} , ккал/моль (расчет)	$\Delta (\Delta H^{\circ}_{298})$
NaNO ₃	-111,5	-113,3	1,8	CsHCO ₃	-228,4	-229,3	0,9
Na ₂ SO ₄	-330,9	-332,6	1,7	RbF	-131,3	-134,5	-3,2
Na ₂ CO ₃	-270,3	-265,5	-3,8	RbCl	-102,9	-104,2	-1,3
NaHCO ₃	-226,5	-222,2	-4,3	RbClO ₃	-93,8	-93,5	0,3
Na ₂ SO ₃	-260,6	-258,7	-1,9	RbBr	-93,0	-93,7	-0,7
Na ₂ C ₂ O ₄	-314,3	-311,2	-3,1	Rb ₂ SO ₄	-340,5	-342,6	-2,1
NaCl	-98,2	-100,1	1,9	RbHS	-62,4	-63,2	-0,8
NaBr	-86,1	-89,9	3,8	RbNO ₃	-117,0	-117,8	-0,8
NaHS	-56,5	-59,9	3,4	RbHCO ₃	-228,5	-229,3	-0,8
CsCl	-103,5	-104,2	-0,7	LiNO ₃	-115,3	-114,0	-1,3
CsBr	-94,3	-93,7	0,6	LiBr	-87,1	-83,1	4,0
Cs ₂ SO ₄	-339,4	-342,6	-3,2	Li ₂ SO ₄	-342,8	-343,4	-0,6
CsHS	-62,9	-63,2	-0,3	LiJ	-64,8	-68,2	-3,4
CsNO ₃	-118,1	-117,8	0,3				

Таблица 2

Соединение	ΔZ°_{298} , ккал/моль (опыт)	ΔZ°_{298} , ккал/моль (расчет)	$\Delta (\Delta Z^{\circ}_{298})$	Соединение	ΔZ°_{298} , ккал/моль (опыт)	ΔZ°_{298} , ккал/моль (расчет)	$\Delta (\Delta Z^{\circ}_{298})$
NaNO ₃	-87,5	-90,0	-2,5	RbClO ₃	-69,8	-69,3	0,5
Na ₂ SO ₄	-302,8	-305,2	-2,4	CsClO ₄	-73,3	-73,2	0,1
Na ₂ CO ₃	-250,4	-246,2	3,8	CsBr	-91,6	-90,6	1,0
LiCl	-91,9	-92,3	-0,4	KJ	-77,0	-79,7	-2,7
LiNO ₃	-91,7	-87,8	3,9	RbJ	-90,4	-90,6	-0,2
RbClO ₄	-73,2	-72,7	0,5				

Таблица 3

Соединение	ΔH°_{298} , ккал/моль	Соединение	ΔH°_{298} , ккал/моль
Li ₂ Fe ₂ O ₄	-259,5	K ₂ N	-44,7
Li ₂ Co ₂ O ₄	-209,1	Rb ₂ Fe ₂ O ₄	-258,9
Li ₂ WO ₄	-410,7	Rb ₂ Co ₂ O ₄	-209,7
Li ₂ SiO ₃	-378,1	Rb ₂ WO ₄	-406,6
K ₂ Fe ₂ O ₄	-258,9	Rb ₂ SiO ₃	-373,8
K ₂ Co ₂ O ₄	-209,7	Cs ₂ Fe ₂ O ₄	-258,9
K ₂ WO ₄	-406,6	Cs ₂ Co ₂ O ₄	-209,7
K ₂ SiO ₃	-373,8	Cs ₂ WO ₄	-406,6

Таблица 4

Соединение	ΔZ°_{298} , ккал/моль
RbH ₂ AsO ₄	-237,0
Cs ₂ SO ₄	-314,6
Li ₂ SO ₄	-314,2
Li ₂ SiO ₃	-354,1
RbMnO ₄	-170,6
Li ₂ SO ₃	-247,6
K ₂ SiO ₃	-351,2
Rb ₂ SiO ₃	-351,2

Переход от ΔZ° к ΔH° осуществляется следующим образом:

$$\Delta H^{\circ} = UAU^{-1}\Delta Z^{\circ} \quad (7)$$

U^{-1} — матрица, обратная U .

Вследствие подобия матриц UAU^{-1} и A следы этих матриц равны для подобных соединений (различные катионы, но одинаковые анионы), т. е.

$$\Delta H^{\circ} = A\Delta Z^{\circ} \quad (8)$$

Таким образом,

$$\Delta H^{\circ} = A\Delta H^{\circ} + B, \quad (9)$$

$$\Delta Z^{\circ} = A\Delta Z^{\circ} + B. \quad (10)$$

Зависимости между теплотами образования соединений с достаточной точностью выражаются уравнениями

$$\Delta H^{\circ} = 1,05\Delta H^{\circ} + 4, \quad (11)$$

(LiAn) (NaAn)

$$\frac{\Delta H}{(\text{NaAn})} = 0,975 \frac{\Delta H}{(\text{KAn})} + 1,5, \quad (12)$$

$$\frac{\Delta H}{(\text{RbAn})} = \frac{\Delta H}{(\text{KAn})}, \quad (13)$$

$$\frac{\Delta H}{(\text{CsAn})} = \frac{\Delta H}{(\text{KAn})}, \quad (14)$$

где An — анион соединений.

Изобарные потенциалы соединений рассчитывались по уравнению (10).

Экспериментальные данные для расчета заимствованы из справочника [7].

Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2. Значения ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° , рассчитанные по уравнениям (10)–(14), сопоставлены с экспериментальными данными [7] и данными работы [4]. По уравнениям (10)–(14) рассчитаны ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° для некоторых экспериментально не исследованных соединений щелочных металлов. Результаты расчета представлены в табл. 3 и 4.

ВЫВОДЫ

Уравнения, определяющие ΔF_{298}° , полученные при помощи матричной алгебры, имеют те же коэффициенты, что и уравнения, определяющие ΔH_{298}° .

Поступила
22.XI.1962

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Каранетьянц, Ж. физ. химии, 27, 775, 1953.
2. М. Х. Каранетьянц, Ж. физ. химии, 27, 934, 1953.
3. М. Х. Каранетьянц, Ж. физ. химии, 29, 938, 1955.
4. М. Х. Каранетьянц, Ж. физ. химии, 28, 353, 1954.
5. Л. А. Жаркова, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, 35, 2291, 1961.
6. Л. А. Жаркова, Ж. физ. химии, 36, 1819, 1962.
7. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Levine and I. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Nat. Bur. Standards Circ., 500, 1952.