

УДК 541/545

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ИНКРЕМЕНТОВ В МЕТОДАХ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ К АНАЛИЗУ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*С. А. Кутюлин, Е. Г. Смирнова*

Анализ существующих методов сравнительного расчета показывает, что уравнения методов сравнительного расчета свойств и процессов в ряду подобных веществ представляют собой сокращение масштабов физико-химических величин и термодинамических функций в векторном пространстве. Инкременты уравнений метода сравнительного расчета являются инвариантными при преобразовании соответствующих масштабов физико-химических величин. Инвариантность уравнений метода сравнительного расчета позволяет написать новые уравнения для зависимостей физико-химических величин в том же масштабе, что и, например, уравнение Клапейрона — Клаузиуса. На примере халькогенидов р.з.э. показана справедливость высказанных соображений. Найден вид неизвестных ранее закономерностей для халькогенидов р.з.э., позволяющих рассчитывать характеристическую температуру, температуру плавления, показатель преломления и рефракцию.

Методы сравнительного расчета [1, 2] получили широкое распространение для априорного предсказания физико-химических свойств и для расчета хода термодинамического процесса в ряду подобных соединений и процессов. Однако в литературе отсутствуют сведения о физико-химическом смысле эмпирических коэффициентов в уравнениях, применяемых в методах сравнительного расчета, неясны причины возникновения линейных зависимостей между термодинамическими свойствами в ряду подобных веществ.

Совершенно очевидно, что удачное использование полуэмпирических зависимостей всегда приводит исследователя к мысли о возможности существования более основательного фундамента, объясняющего эмпирический факт. Примером этого в физической химии может служить обоснование Клаузиусом эмпирической закономерности, найденной Клапейроном, введение изотонического коэффициента Вант-Гоффом для описания криоскопических законов Рауля применительно к растворам слабых электролитов и др. Что касается использования методов сравнительного расчета применительно к анализу свойств соединений редкоземельных элементов, то их использование представляется целесообразным для расчета свойств слабо или совсем неизученных материалов соединений с использованием редкоземельных элементов. Выяснение же смысла инкрементов, входящих в уравнения методов сравнительного расчета, позволит расширить число линейных комбинаций самих уравнений, описывающих взаимосвязь между свойствами соединений редкоземельных элементов.

### Векторное пространство термодинамических функций

В [3—5] показано, что физико-химические и термодинамические свойства соединений в ряду подобных веществ представляют собой систему

линейных преобразований типа

$$X' = AX + B,$$

где  $X'$ ,  $X$  — свойства в ряду подобных соединений с одинаковыми катионами или анионами;  $A$ ,  $B$  — матрицы чисел, подчиняющихся элементам матричного преобразования, например:  $\Phi A \Phi^{-1} = A$ ,  $\Phi B \Phi^{-1} = B$ . Это позволило показать, что и для уравнений  $Y' = \Phi X$ ,  $Y' = \Phi X'$  можно записать  $Y' = AX$  и  $Y' = AX'$ .

Тем самым матрицы с  $A$ ,  $B$ ,  $\Phi$ -числом соответствующих преобразований можно рассматривать в векторном пространстве как соответствующие численные значения проекции вектора на координатные оси, характеризующие величину и направление изменения соответствующего свойства физико-химической системы.

Для термодинамических функций состояния системы это соответствует требованию векторного изображения функции состояния. С иных позиций на законность векторного изображения термодинамических функций указано в [6, 7]. В этих работах показано, что в отличие от теплоты (которая в векторном термодинамическом пространстве характеризуется беспорядочно вращающимся вектором с радиусом, равным произведению температуры процесса на изменение энтропии) вектор свободной энергии (характеризуемой работой) сохраняет постоянное направление в избранном пространстве.

Так как в физико-химических и термодинамических методах (в том числе и методах сравнительного расчета) используются скалярные значения термодинамических функций, а природа рассматриваемых явлений по указанным признакам носит векторный характер, то следует учитывать соответствующие значения направляющих косинусов и синусов при вычислении абсолютных значений физико-химических и термодинамических свойств веществ в их «скалярном исчислении».

Скалярное произведение векторов, имеющих смысл термодинамических функций состояния, приводит к следующим соотношениям, отражающим различные возможности методов сравнительного расчета. Метод отношений, используемый в методах сравнительного расчета, возникает как скалярное произведение векторов  $Y$  и  $X$ , которым приписывается смысл термодинамических функций состояния:

$$YX = YX \cos \alpha_{YX}, \quad (1)$$

$$YY' = YY' \cos \alpha_{YY'}, \quad (2)$$

$$YX' = YX' \cos \alpha_{YX'}, \quad (3)$$

$Y$ ,  $Y'$ ,  $X$ ,  $X'$  — скалярные значения двух различных функций состояния в ряду двух подобных типов химических веществ,  $\cos \alpha$  — величина направляющего косинуса, представляющая численное значение инкремента.

Метод двойного сравнения возникает как комбинация уравнений (1) — (3)

$$YX/Y'X' = \text{inv}, \quad (4)$$

$$XX'/YY' = \text{inv}, \quad (5)$$

где величина инварианта объясняется постоянством отношения величин значений направляющих косинусов.

Таким образом, применение методов сравнительного расчета для вычисления физико-химических и термодинамических свойств веществ или термодинамических процессов в ряду подобных соединений представляет в векторном пространстве термодинамических свойств и функций сокращение или удлинение масштабов измерения свойств, возникающее в результате пространственного песовпадения термодинамических функций, описывающих данное физико-химическое состояние системы. Угол, воз-

Таблица 1

Сульфиды	$\frac{\Delta G_{298}^{\circ}(n)}{\Delta H_{298}^{\circ}(n)} = \text{inv}$	$\frac{\Delta G_{298}^{\circ}(n+1)}{\Delta G_{298}^{\circ}(n)} = \text{inv}$	$\frac{\Delta H_{298}^{\circ}(n+1)}{\Delta H_{298}^{\circ}(n)} = \text{inv}$
LnS	0,986	?	?
LnS <sub>2</sub>	0,959	0,928	0,942
Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,980	0,934	0,938
Ln <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	0,983	0,938	0,939

Сульфиды	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$\frac{\Delta G_{298}^{\circ}(n)}{\Delta H_{298}^{\circ}(n)} = \text{inv}$
LaS	108,16	110,92	0,975
PrS	102,59	104,26	0,984
NdS	95,50	98,00	0,974
SmS	90,00	92,12	0,976

никающий между векторным направлением таких функций, в «скалярном исчислении» характеризуемый его косинусом, равен инкременту в методах сравнительного расчета. В табл. 1 приведены данные расчета инкрементов и термодинамических свойств моносульфидов р.з.э.

### Инвариантность уравнений метода сравнительного расчета

Уравнения метода сравнительного расчета соответствуют изменению масштаба измерения физико-химических свойств и термодинамических функций состояния в векторном пространстве при переходе к их скалярному изображению. Такой переход осуществляется через постоянные числа — инкременты, отношения которых в методе двойного сравнения также образуют инвариант. Тем самым изменение масштабов свойств веществ в ряду подобных соединений, описываемое уравнениями метода сравнительного расчета, осуществляется посредством матрицы постоянных (инвариантных) чисел. А уравнения метода сравнительного расчета следует рассматривать как инвариантные, в которых числовые значения коэффициентов указывают на сокращение или удлинение масштабов измерения соответствующей величины в скалярном измерении. В этом отношении уравнения методов сравнительного расчета позволяют рассматривать большинство уравнений физической химии с точки зрения изменения масштаба измерения физико-химических и термодинамических свойств. Физико-химический смысл изменения масштаба измерения свойств в ряду подобных соединений или процессов заключается в изменении рефракции электронов в ряду подобных соединений или процессов и соответственно молекулярных объемов сравниваемых веществ.

Поэтому инвариантность уравнений методов сравнительного расчета дает возможность рассматривать, например, уравнение Клапейрона — Клаузиуса как частный случай метода сравнительного расчета, на примере которого может быть построена серия новых инвариантных уравнений Клапейрона — Клаузиуса соотношений, отражающий зависимости между свойствами физико-химических величин.

Действительно, если уравнение Клапейрона — Клаузиуса записать в виде

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{или} \quad \Delta V = \frac{\Delta S}{\Delta P} \Delta T, \quad (6)$$

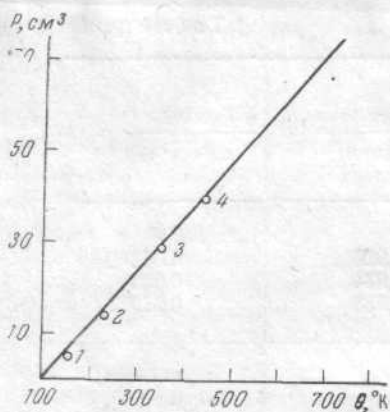


Рис. 1

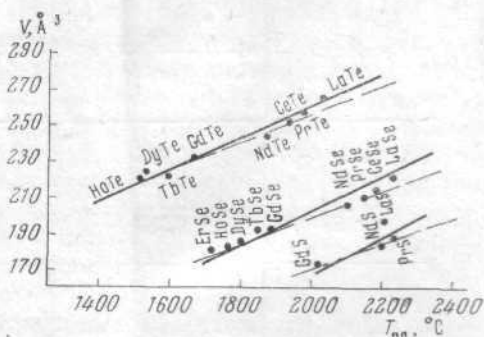


Рис. 2

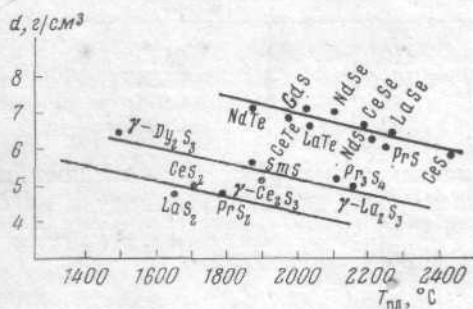


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость молярной рефракции ( $P_{ол.}$ ) от величины характеристической температуры [8] для: 1 —  $\text{LnTe}$ , 2 —  $\text{LnSe}$ , 3 —  $\text{Ln}_2\text{Se}_3$ , 4 —  $\text{Ln}_2\text{S}_3$

Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки от температуры плавления для халькогенидов р.з.э.

Рис. 3. Зависимость плотности халькогенидов от температуры плавления

то величине  $\Delta T$  можно сопоставить, например, значение характеристической температуры  $\Theta$ , К, или температуру плавления  $T_{пл.}$ , или другую величину того же «масштаба». Точно так же величине изменения объема системы  $\Delta V$  в том же масштабе может соответствовать  $V$  — объем элемен-

Таблица 2

Соединение	$n_D^*$	Соединение	$n_D^{**}$
LaS	2,24	LaSe	1,83
CeS	2,32	CeSe	1,86
PrS	2,35	PrSe	1,76
NdS	2,39	NdSe	1,90
GdS	2,44	GdSe	1,92

\* Полупроводниковая фаза (экстинкция мала).

\*\* Металлическая фаза (экстинкция велика).

тарной ячейки вещества в ряду подобных веществ, или рефракция соединения  $P_{ол.}$ , или величина, обратная величине плотности вещества  $1/d$ . Новые уравнения в принятых масштабах измерения соответствуют уравнениям вида

$$P_{ол.} = A\Theta + B, \quad (7)$$

$$V = AT_{пл.} + B, \quad (8)$$

$$1/d = AT_{пл.} + B. \quad (9)$$

На рис. 1–3 показана справедливость обнаруженных закономерностей применительно к халькогенидам р.з.э.

Представление уравнений метода сравнительного расчета как способа фиксации изменяющихся масштабов физико-химических свойств и процессов в ряду подобных веществ расширяет возможности метода и позволяет, пользуясь принципом инвариантности, составлять новые соотношения между физико-химическими свойствами веществ, априорно предсказывая такие величины. В табл. 2 приведены значения показателей преломления для некоторых халькогенидов р.з.э., рассчитанные из зависимости рефракции от характеристической температуры для халькогенидов.

Новосибирский институт  
инженеров транспорта

Поступила  
1.VII.1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.
2. В. А. Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, «Химия», М., 1970.
3. С. А. Кутолин, Ж. физ. химии, 38, 1269, 1964.
4. С. А. Кутолин, Изв. СО АН СССР. Сер. хим., вып. 1, 101, 1964.
5. С. А. Кутолин, Изв. СО АН СССР. Сер. хим., вып. 2, 141, 1965.
6. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 35, 2736, 1961.
7. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 35, 2745, 1961.
8. Сб. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов, под ред. В. П. Жузе, «Наука», Л., 1973, стр. 33, 131.