

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ (НЕБИНАРНЫХ) РОДСТВЕННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**А.Г. Рябухин, О.Н. Груба**

На примерах стандартных энтальпий образования карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов показана адекватность модели справочным данным. Зависимость удельной энтальпии образования сложных соединений от удельной ядерной зарядности внешнего катиона является линейной.

*Ключевые слова:* энтальпия образования, карбонаты, щелочные и щелочноземельные металлы, заряд.

## Введение

В работах [1, 2] предложена модель расчета и согласования стандартной энтальпии образования (СЭО) бинарных неорганических соединений. Однако в расчетах не учтены возможные фазовые переходы внутри системы (например, оксиды, нитриды, карбиды и т. п. многовалентных металлов). Этот недостаток устранен расчетами на примере многочисленных оксидов титана (дальтонилов и бертоллидов) [3]. В расчетные уравнения были введены коэффициенты, содержащие структурные характеристики. Улучшенная модель подтверждена адекватностью справочным данным на примерах силицидов хрома [4] и оксидов кремния [5].

В основе исходной и улучшенной моделей лежит идея о том, что на каждый ядерный заряд приходится одинаковая доля энтальпии образования данного соединения.

Зависимость удельной СЭО  $h = \frac{-\Delta_f H}{\Sigma z}$  является линейной функцией

$$h = a + k \Sigma z. \quad (1)$$

Здесь величина  $\Sigma z$  равна сумме ядерных зарядов (порядковых номеров элементов) с учетом состава карбида. В отличие от исходной, в улучшенной модели константы  $a$  и  $k$  линейной зависимости (1) являются функциями структурных постоянных в пределах каждой области квазиравновесных твердых растворов.

К сожалению, улучшенная модель непригодна для описания более сложных систем, чем бинарные (например, трехэлементные типа кислородсодержащих солей - сульфатов, хроматов, карбонатов и т. д.). На рис. 1 и 2 в координатах  $h$ - $\Sigma z$  представлены результаты расчетов по уравнению (1) для карбонатов щелочных (рис. 1) и щелочноземельных (рис. 2) металлов. Зависимости гиперболические.

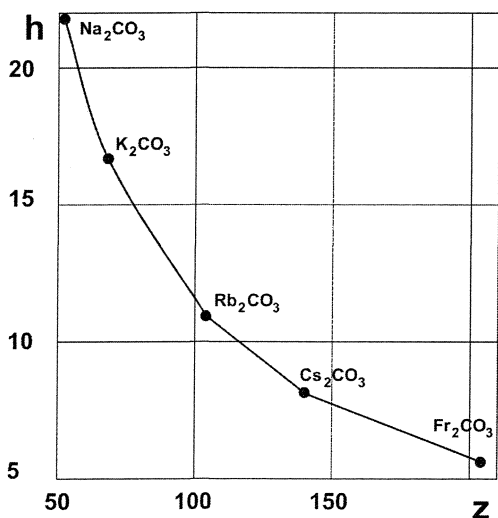


Рис. 1. Зависимость удельной энтальпии образования карбонатов щелочных металлов от суммарной ядерной зарядности

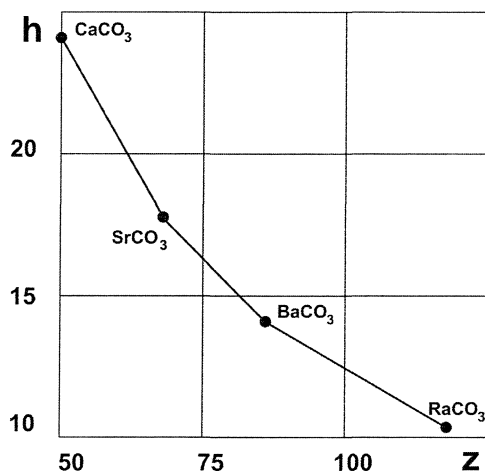


Рис. 2. Зависимость удельной энтальпии образования карбонатов щелочноземельных металлов от суммарной ядерной зарядности

Таким образом, возникла необходимость создания математической модели расчета, согласования и предсказания СЭО многоэлементных соединений.

## Математическая модель и ее проверка

Прежде чем анализировать имеющиеся сведения, необходимо изложить следующее.

1. Между любыми частицами (атомы, молекулы, их ассоциации, ионы) осуществляется электромагнитное взаимодействие, приводящее к определенному пространственному расположению этих частиц, т. е. к формированию конкретной сингонии.

2. В результате внешнего воздействия изменяется электромагнитное взаимодействие между частицами, что приводит к изменению кристаллической структуры.

3. При метаморфозе кристаллических структур в квазикубическую структурная постоянная включает в себя «память» об исходной структуре.

4. В пределах одной структуры и неизменных внешних условиях (стандартных) стандартная энтальпия образования является линейной функцией ядерного заряда.

5. Сложные вещества (например, соли кислородсодержащих кислот) можно разделить на внутреннюю и внешнюю сферы. Как это принято при анализе комплексных соединений.

Необходимые данные и результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов выбраны по следующим признакам.

Во-первых, карбонаты щелочных металлов кристаллизуются в одной структуре (моноклинная сингония, структура  $\text{CaTiO}_3$ ,  $F2_1/m-4$ ). Карбонаты щелочноземельных металлов также кристаллизуются в одной структуре (орторомбическая сингония, структура  $\text{KN}_3$ ,  $\text{P}4m-4$ ).

Во-вторых, структуры этих карбонатов принципиально различны.

В-третьих, во внешние сферы входят катионы различных зарядностей: однозарядные ионы щелочных металлов и двухзарядные ионы щелочноземельных металлов.

Из рис. 1 и 2 следует, что для карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов зависимости удельной СЭО от суммарного заряда нелинейны, то есть уже не могут быть описаны уравнениями моделей [1] и [3].

СЭО выражается в удельных единицах, логичным было предположить, что и аргумент должен быть выражен в удельных единицах. В качестве такого аргумента примем  $z_3 = \frac{z_M}{\Sigma z}$  - отношение ядерного заряда металла наружной сферы к полному (суммарному) ядерному заряду соединения. При этом прежний вид уравнения зависимости СЭО от ядерного заряда сохраняется:

$$h = a + k z_3 = h_0 + k z_3. \quad (2)$$

В полученном уравнении коэффициент  $k$  - это комбинация координационного числа, структурных постоянных: исходной и квазикубической, умноженных на 1 кДж/1 яд. заряд [3]:

$$k = k_{\text{ч}} \cdot f_{\text{исх}} \cdot f_{\text{кк}} \cdot 1. \quad (3)$$

Величина  $a = h_0$  (начало отсчета) рассчитывается по формуле аналогичного вида, но с другими значениями структурных постоянных  $f$ .

### Карбонаты щелочных металлов

Карбонаты щелочных металлов кристаллизуются в моноклинной сингонии, поэтому постоянные уравнения (2)  $k$  и  $a$  должны содержать структурные постоянные от исходной моноклинной  $f_{\text{моно}}$  и квазикубической  $f_{\text{кк}}$ ; координационное число в квазикубе  $k_{\text{ч}} = 6$ . Во внешнюю сферу карбонатов щелочных металлов входят два катиона, поэтому ядерный заряд металла наружной сферы нужно удвоить:  $z_3 = \frac{2z_M}{\Sigma z}$ .

$$h_0 = k_{\text{ч}} \cdot f_{\text{моно}1} \cdot f_{\text{кк}1} = 6 \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{6\sqrt{6}}{3} \cdot \frac{4}{3\sqrt{3}} = 37,71236. \quad (4)$$

$$k = k_{\text{ч}} \cdot f'_{\text{моно}2} \cdot f'_{\text{кк}2} = 6 \cdot 3\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2(\sqrt{2}-1)} = 37,63386. \quad (5)$$

После подстановки значений коэффициентов  $h_0$  и  $k$  в расчетное уравнение модели, получим:

$$h = h_0 + k z_3 = 37,71236 + 37,63386 \frac{2z_M}{z}. \quad (6)$$

Таблица 1

Зависимость СЭО карбонатов щелочных металлов от их ядерных зарядов

№ п/п	Карбонат	$-\Delta_f H^\circ$ , [6-8]	$\Sigma z$	$z_3 = \frac{2z_M}{\Sigma z}$	$h = \frac{-\Delta_f H}{z_3}$	h, ур. (6)	$-\Delta_f H^\circ = h \cdot z_3$
1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1133,0±	52	0,42308	21,78846	21,79023	1133,092
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1135,1±	68	0,55882	16,64265	16,68181	1134,363
3	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1137,2±	104	0,71154	10,93462	10,93436	1137,173
4	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1140,0±	140	0,78571	8,14286	8,14306	1140,028
5	Fr <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	204	0,85294	—	5,61294	1145,040

Таблица 2

Зависимость СЭО карбонатов щелочноземельных металлов от их ядерных зарядов

№ п/п	Карбонат	$-\Delta_f H^\circ$ , [6-8]	$\Sigma z$	$z_3 = \frac{z_M}{\Sigma z}$	$h = \frac{-\Delta_f H}{z_3}$	h, ур. (9)	$-\Delta_f H^\circ = h \cdot z_3$
1	CaCO <sub>3</sub>	1205,0±	50	0,4	24,10000	24,09420	1204,710
2	SrCO <sub>3</sub>	1209,0±	68	0,55882	17,77941	17,77880	1208,958
3	BaCO <sub>3</sub>	1212,4±	86	0,65116	14,09767	14,10694	1213,197
4	RaCO <sub>3</sub>	1222,2±	118	0,74576	10,35763	10,34522	1220,736

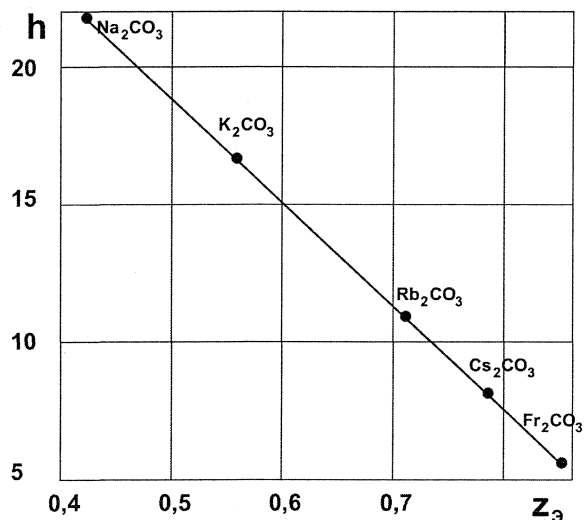


Рис. 3. Зависимость удельной энтальпии образования карбонатов щелочных металлов от удельной ядерной зарядности

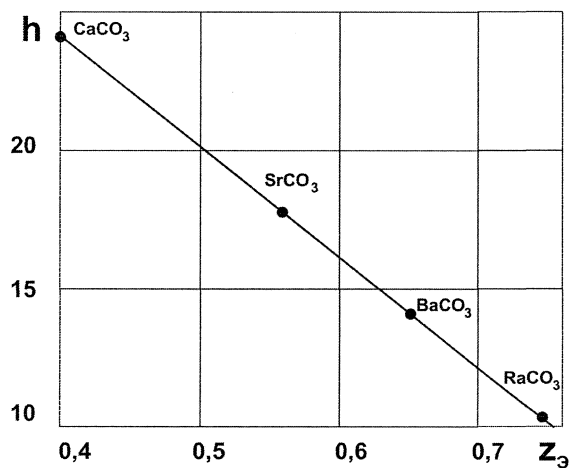


Рис. 4. Зависимость удельной энтальпии образования карбонатов щелочноземельных металлов от удельной ядерной зарядности

Результаты расчетов по ур. (6), представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Сравнение экспериментальных данных и результатов расчета (колонки 2 и 7 табл. 1) указывает на их хорошее согласие, а рис. 3 - на линейную зависимость удельной СЭО от удельной величины ядерного заряда в соответствии с ур. (6).

#### Карбонаты щелочноземельных металлов

Карбонаты щелочноземельных металлов кристаллизуются в орторомбической сингонии (некоторые могут кристаллизоваться и в других сингониях), поэтому коэффициенты уравнения (2)  $h_0$  и  $k$  в качестве сомножителей должны содержать структурные постоянные орторомбической  $f_{op}$  и квазикубической  $f_{кк}$  структур.

$$h_0 = kч \cdot f_{оп1} \cdot f_{кк1} = 6 \cdot \frac{5}{3} \cdot 4 = 40,0. \quad (7)$$

$$k = k_{\text{ч}} \cdot f'_{\text{ор}2} \cdot f'_{\text{кк}2} = 6 \cdot 8 \cdot 2(\sqrt{2} - 1) = 39,76451. \quad (8)$$

Подставим полученные коэффициенты в расчетное ур. (2):

$$h = h_0 + k z_3 = 40,0 + 39,76451 \frac{z_{\text{М}}}{z}.$$

Результаты расчетов по ур. (9) представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Из сравнения экспериментальных (справочных) данных (колонка 2) и расчетных величин (колонка 7) следует их хорошее согласие. Рис. 4 иллюстрирует линейную зависимость удельной СЭО от удельной величины ядерного заряда рассмотренных карбонатов.

## Заключение

1. Разработана математическая модель расчета стандартных энтальпий образования сложных неорганических соединений, содержащих три химических элемента.

2. Адекватность расчетов справочным данным показана на примерах карбонатов щелочных металлов (кристаллизуются преимущественно в моноклинной сингонии, структура  $\text{CaTiO}_3$ ,  $F2_1/m-4$ ) и щелочноземельных металлов (кристаллизуются в орторомбической сингонии, структура  $\text{KNO}_3$ ,  $R\text{тат}-4$ ).

3. Предсказана стандартная энтальпия образования карбоната франция, составившая  $\Delta_f H^\circ (\text{Fr}_2\text{CO}_3, \text{к}) = 1145,040 \text{ кДж-моль}^{-1}$  и уточнена величина СЭО для кристаллического карбоната радия  $\text{RaCO}_3$ .

## Литература

1. Моисеев, Г.К. О возможности согласования стандартных энтальпий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин // Доклады РАН. - 1999. - Т. 2; 367/2. - С. 208-214.
2. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. - М.: Металлургия, 1994. - 352 с.
3. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов / А.Г. Рябухин. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2005. - Вып. 6 (46). - С. 179-186.
4. Рябухин, А.Г. Термохимические характеристики силицидов хрома при стандартных условиях / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2006. - Вып. 7. - № 10. - С. 19-26.
5. Рябухин, А.Г. Расчет параметров структуры и энтальпии образования кристаллических оксидов кремния / А.Г. Рябухин, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2007. - Вып. 8. - № 13 (85). - С. 3-10.
6. Латимер, В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: пер. с англ. / под ред. проф. К.В. Астахова. - М.: Изд-во иностр. лит., 1954. - 400 с.
7. Термические константы веществ: справ, в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР. ВИНТИ. - 1976. - Вып. IX; 1978. - Вып. X.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ, изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. - М.: Наука.- 1981. - Т. 3; 1982. - Т. 4.

*Поступила в редакцию 2 марта 2010 г.*

## MATHEMATICAL MODEL FOR CALCULATION OF STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF MULTICOMPONENT (MORE THAN TWO COMPONENTS) INORGANIC COMPOUNDS OF SIMILAR STRUCTURE

Model has been successfully applied for calculation of enthalpies of formation of alkaline and alkali-earth carbonates. There is found linear dependence of enthalpies of formation from relative cation charge in compound.

*Keywords: enthalpy of formation, alkaline and alkali-earth metals, carbonates, charge.*

**Ryabukhin Aleksandr Grigorevich** - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Рябухин Александр Григорьевич** - доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет

**Gruba Oksana Nikolaevna** - PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Груба Оксана Николаевна** - кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет

E-mail: [grox73@mail.ra](mailto:grox73@mail.ra)