

М.Ю. ЛИСЮТКИНА, В.В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук,
Е.Н. ИВЧЕНКО

ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время известно большое количество различных методов расчета стандартных энтальпий образования неорганических соединений. Следует отметить, что большинство этих методов применяются для расчета ΔH^0_{298} бинарных соединений и требуют наличия значительной дополнительной информации. Принимая во внимание все вышесказанное, можно констатировать, что разработка новых методов расчета стандартных энтальпий образования малоизученных соединений является весьма актуальной.

Для того чтобы оценить точность некоторых известных методов расчета стандартных энтальпий образования, нами были выполнены расчеты ΔH^0_{298} для бинарных соединений тройной системы CaO-BaO-Al₂O₃ в соответствии со следующими методиками: 1) метод Сладкова и Морачевского; 2) метод Щукарева; 3) метод Лагздиня; и 4) метод Клепцовой.

Метод О.Г. Морачевского и И.Б. Сладкова [1] основан на том, что соединение можно рассматривать как сложный оксид (алюминат, хромат, сульфат, феррит). Стехиометрический состав соединения рассматривается в виде основного и кислотного оксида. Рассчитывается тепловой эффект реакции с учетом теплового эффекта в стандартных условиях, стандартной энтальпии образования соединения и параметров катионов и анионов.

Метод изоатом Щукарева С.А. [2] основан на рассмотрении в общей форме зависимости между составом соединений в системе двух компонентов и величинами их энтальпий образования ($H_{обр}$). Поэтому, если на графике по одной оси откладывать величины $H_{обр}/N$ (N – число атомов в соответствующем соединении), а по другой – состав соединений в долях моля, то получится плавная кривая – изоатом. Плавный ход изоатом объясняется плавным изменением доли связей между атомами разных элементов и доли связи между атомами одного и того же элемента. Это позволяет находить неизвестные величины интерполяцией, а иногда даже и экстраполяцией.

Идею связи между составом соединений и их термодинамическими характеристиками использовали Лагздиня С.Е. с сотрудниками [3], которые обнаружили, что в бинарных системах существует связь между энтальпиями образования соединений и их температурами плавления. Предполагая, что соединение, имеющее более высокую температуру плавления, будет иметь и большую энтальпию образования на один грамм-атом, авторы предложили рассматривать энтальпии образования других соединений в этой системе,

имеющих более низкие температуры плавления, как аддитивные величины и вычислять их по пропорции. Однако, при этом авторы уточняют, что метод пригоден лишь для тех соединений, температуры плавления которых в пределах одного класса различаются не более чем на 30 %. Как и метод Щукарева данный метод расчета является графическим.

Клепцовой Н.А. [4] был разработан метод оценочной корреляции неизвестных термодинамических данных для ряда соединений, имеющих стехиометрически различный состав нескольких структурных единиц. В основу корреляции положены предположения о равенстве энергетических вкладов оксидов, составляющих соединение, и аддитивном нарастании термодинамических величин с увеличением их числа. Следует отметить, что в этой методике используется сложный математический аппарат, включающий громоздкие и длительные расчеты, что сильно затрудняет его применение.

Следует отметить, что все вышеперечисленные методики применяются для расчета только бинарных соединений.

В связи с этим нами [5] была предложена методика расчета стандартных энтальпий образования, учитывающая только среднюю грамм - атомную энтальпию образования соединений данной тройной системы. Установлено, что для ряда однотипных соединений отношение суммы грамм - атомных энтальпий образования соединений данного класса к сумме атомов, составляющих эти соединения, есть величина постоянная:

$$\bar{n}_{гр.-ат.} = \frac{\sum \Delta H_{298coed.}^0}{\sum N_{coed.}} = const.$$

Для определения неизвестной энтальпии образования соединения, если известен его состав, необходимо решить обратную задачу.

$$\Delta H_{298coed.}^0 = \bar{n}_{гр.-ат.} \cdot N_{coed.}$$

Наиболее существенное отличие предложенной методики заключается в том, что с ее помощью можно рассчитывать значения энтальпий образования для тройных соединений системы.

На основании полученных результатов нами были рассчитаны относительные погрешности определения по указанным методикам стандартных энтальпий образования алюминатов кальция и бария.

Список литературы: 1. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. – 137 с. 2. Щукарев С.А. Термические стойкости оксидов марганца и железа // Учёные записки МГУ. – 1945, №7. – С. 197-203. 3. Лагздиня С.Е., Седмалис У.Я., Вайвад Я.А., Порман И.П. Метод расчета термодинамических констант (ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0) // Известия Академии Наук Латвийской ССР, Серия химическая. – 1978. – № 3. – С. 304-306. 4. Клепцова Н.А., Касенов Б.К. Оценка стандартной энтальпии образования сложных кислородных неорганических соединений // Журнал общей химии. – 1991. – Т. 61, вып. 2. – С. 289-291. 5. Тараненкова В.В. Методика розрахунку стандартних ентальпій утворення складних кисневих неорганічних сполук // Збірник наукових праць Тринадцятої наукової конференції «Львівські хімічні читання-2011». – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2011. – Ф 46