

Энтальпии образования соединений №1, 2, 3, 5, 7, 9-13 при различных температурах оценены с участием вычисленных по инкрементной методике значений $\Delta_f H_{298}^\circ$ и найденных по параметрам полинома приведенных функций $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$. Абсолютные энтропии этих веществ получены непосредственно из температурных полиномов. Для соединений № 4, 6, 8, 14 энтальпии образования и абсолютные энтропии при различных температурах найдены комбинированием величин $\Delta_f H_T^\circ$ и S_m° вещества № 1 и энтальпий и энтропий изомеризации его в эти соединения из экспериментальных исследований химических равновесий. Полученные значения энтальпий образования (кДж·моль⁻¹) и энтропий (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) веществ при 298.15 К, а также составы равновесных смесей изомеров при двух температурах приведены в таблице.

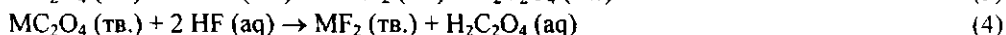
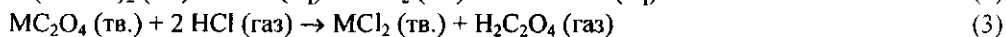
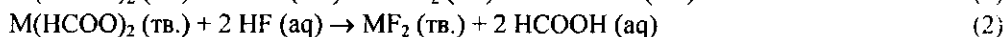
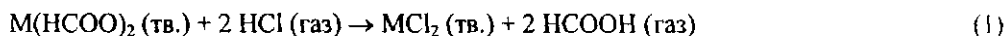
УДК 546.131'161

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ХЛОРИДОВ И ФТОРИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

С.И. Войтенко, А.А. Иорбалиди, А.В. Янченко, Л.Д. Поляченко, О.Г. Поляченко
 Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь
 Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова, Беларусь

Возможность практического использования галогенидов металлов в качестве химических сорбентов различных полярных газов определяется скоростью соответствующих химических реакций. Она, в свою очередь, зависит от величины удельной поверхности твердых галогенидов, поскольку распространение реакции вглубь твердой фазы часто происходит с малой скоростью. Поэтому представляют интерес поиски различных методов получения галогенидов металлов в состоянии высокой степени дисперсности.

Одним из возможных вариантов является химическое взаимодействие хлороводорода или плавиковой кислоты с другими солями, которые уже имеют достаточно развитую поверхность. Нами рассмотрены с термодинамических позиций возможности синтеза хлоридов и фторидов двухвалентных элементов IV периода (на примере Са, Мп и Сu) путем взаимодействия формиатов и оксалатов этих элементов (М) с газообразным HCl и с водным раствором HF – плавиковой кислотой:



Точные термодинамические расчеты процессов с участием этих соединений невозможны из-за полного отсутствия информации об их стандартной энтропии. Поэтому нам пришлось использовать некоторые общие закономерности в энтропии химических реакций, прежде всего – принцип постоянства энтропии для однотипных реакций. При этом было показано, что для реакций типа (1) с участием газообразных молекул этот принцип хорошо соблюдается. В то же время для таких реакций, у которых количество газовых молекул слева и справа одинаково, предположение о близости нулю величин ΔS_{298}° и $\Delta S_{\text{ср}}^\circ$ не нашло подтверждения. Для интересующих нас реакций (1) они равны, соответственно, 60-75 и – 25-32 Дж/К.

Было установлено, что для Са равновесие реакции (1) сильно смещено вправо, и хлорирование формиата должно идти хорошо. В случае Мп и, в ещё большей степени Сu, равновесие реакций (1) полностью смещено вправо. Реакция (2) для формиата Са должна идти хорошо, для формиата Мп – хуже, а для формиата Сu она оказывается невыгодной. Реакции (3) оказываются практически невозможными для всех рассматриваемых элементов. Превращение оксалата Са в его фторид должно происходить очень легко, а для оксалата Мп эта реакция значительно менее выгодна.

Проведенные термодинамические расчеты позволяют выбрать несколько направлений исследований, перспективных с точки зрения возможности синтеза хлоридов и фторидов металлов повышенной дисперсности с использованием оксалатов и формиатов металлов. Однако окончательный результат определяется кинетикой соответствующих процессов превращения одной твердой фазы в другую, поэтому даже в случае термодинамической вероятности конкретной реакции возможность ее практической реализации необходимо проверять экспериментально.

УДК 546.65'161

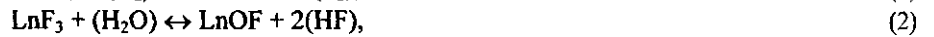
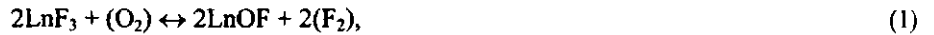
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРОЛИЗА ФТОРИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛЕГКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.И. Войтенко, О.Г. Поляченко
 Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Фториды редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln) образуют прочную кристаллическую решетку с сильно полярными связями и могут обладать интересными сорбционными свойствами. Для их изучения необходимо синтезировать фториды с развитой поверхностью. Однако наряду с повышенной сорбционной способностью, такие вещества будут обладать также повышенной химической активностью по отношению к компонентам

Секция 10. Физико-химические аспекты химической технологии производства редкоземельных металлов
 воздуха, что может сильно затруднить получение чистых препаратов. В связи с этим нами проведен термодинамический анализ возможности нагревания LnF_3 на воздухе на примере двух элементов – лантана и неодима.

Поведение фторидов РЗЭ на воздухе определяется их устойчивостью по отношению к реакциям окисления кислородом и гидролиза парами воды:



Стандартная энтропия LnOF неизвестна, поэтому для оценки $\Delta_r S_{298}^0$ процессов (1-3) мы использовали принцип постоянства энтропии однотипных реакций. Значения $\Delta_r S_{298}^0$ этих реакций были приняты равными соответствующим величинам, найденным ранее для реакций с участием трихлоридов РЗЭ (142, 135 и 135 Дж/К).

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что взаимодействие кислорода воздуха с фторидами легких РЗЭ (реакция 1) практически невозможно даже при самых высоких температурах. Наибольший интерес с точки зрения устойчивости LnF_3 на воздухе представляет реакция (2). Результаты термодинамического расчета этого равновесия для La и Nd при $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$ атм представлены в таблице.

T, K	LaF_3		NdF_3	
	$\Delta_r G_{T, \text{кДж}}$	$P(\text{HF}), \text{атм}$	$\Delta_r G_{T, \text{кДж}}$	$P(\text{HF}), \text{атм}$
600	129	$3 \cdot 10^{-7}$	111	$2 \cdot 10^{-6}$
800	102	$7 \cdot 10^{-5}$	84	$3 \cdot 10^{-4}$
1000	75	$2 \cdot 10^{-3}$	57	$5 \cdot 10^{-3}$
1200	48	$1 \cdot 10^{-2}$	30	$3 \cdot 10^{-2}$
1400	21	$6 \cdot 10^{-2}$	3	$1 \cdot 10^{-1}$

Видно, что при низких температурах (до 300-400°C) взаимодействие паров воды с LnF_3 настолько невелико, что оно может быть подавлено добавлением к воздуху самых небольших количеств фтороводорода. Однако уже при температурах порядка 600-700°C это взаимодействие весьма значительно и может существенно загрязнять фториды примесями кислородсодержащих соединений.

Дальнейшее взаимодействие образовавшегося по реакции (2) LnOF с парами воды (реакция 3) может наблюдаться лишь при самых высоких температурах, порядка 1000-1100°C. Таким образом, гидролиз LnF_3 парами воды четко делится на два этапа, что дает возможность синтеза чистых препаратов LnOF при определенных температурах и заданных величинах $P(\text{H}_2\text{O})$.

УДК 541.133

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ 3d – МЕТАЛЛОВ

Н. И. Сухарева, Н. П. Герасимова, Е. М. Мироевская

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Ранее нами было показано, что зависимость эквивалентной электропроводности (λ) от молярной концентрации эквивалента (C) для водных растворов сульфатов d-металлов $\lambda = f(C^{1/2})$ приближенно можно охарактеризовать тремя линейными участками. Однако детальное исследование эквивалентной электропроводности в водных растворах сульфата меди и сульфата цинка в области высоких концентраций свидетельствует о более сложных закономерностях. Таким образом, целью настоящего исследования явилось изучение концентрационной и температурной зависимости эквивалентной электропроводности в водных растворах сульфата меди и сульфата цинка. Диапазон концентраций исследуемых растворов варьировался от 0,5 моль экв./л до концентраций, близких к насыщению. Данные по электропроводности водных растворов сульфата меди и сульфата цинка при 20°C и 80°C представлены в таблице.

Эквивалентная электропроводность водных растворов сульфата меди и сульфата цинка при 20°C и при 80°C.

C, моль экв. / л	$\lambda, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{моль экв.})^{-1}$			
	20°C		80°C	
	CuSO_4	ZnSO_4	CuSO_4	ZnSO_4
0,5	33,10	32,15	65,10	62,15
1,0	26,61	27,47	58,10	57,25
1,5	23,25	24,45	51,32	53,05
2,0	21,40	21,45	45,95	48,60
2,5	19,30	19,32	43,41	43,42
3,0	-	16,75	-	38,85
4,0	-	13,01	-	32,50

В растворе сульфата цинка линейность функции $\lambda = f(C^{1/2})$ наблюдается при температурах от 20°C до 60°C. Выше 60°C линейность нарушается. В растворе сульфата меди, напротив, линейность функции $\lambda = f(C^{1/2})$ наблюдается при температурах выше 60°C. При температурах от 20°C до 60°C функция нелинейная.