

Министерство образования и науки Российской Федерации

Российский химико-технологический университет

им. Д. И. Менделеева

В. А. Василёв, Ю. Л. Супоницкий

**Методы сравнительного расчёта
в курсе общей и неорганической химии**

2-е издание, исправленное и дополненное

Утверждено Редакционным
советом университета в качестве
учебного пособия

Москва

2012

УДК 541.1:546(075)

ББК 24.1я7

В19

Рецензенты:

Д. х. н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

В. В. Кузнецов

К. х. н., доцент, заведующий кафедрой неорганической и аналитической
химии Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева

С. Н. Смартыгин

Василёв В. А.

В19 Методы сравнительного расчета в курсе общей и неорганической химии:
учеб. пособие/ В. А. Василёв, Ю. Л. Супоницкий. – 2-е изд., испр. и доп. –
М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 56 с.

ISBN 978-5-7237-1002-3

Пособие содержит введение в теорию методов сравнительного расчёта и варианты заданий, выполняемых студентами 1-го курса на основе этих методов при изучении общей и неорганической химии. Оно может быть полезным и для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников, интересующихся возможностями прогнозирования свойств веществ.

УДК 541.1:546(075)

ББК 24.1я7

Учебное издание

Василёв Владимир Александрович, Супоницкий Юрий Львович

**Методы сравнительного расчёта
в курсе общей и неорганической химии**
2-е издание, исправленное и дополненное

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 15.06.12г. Формат 60×84 1/16

Усл. п.л. 3,24. Уч.-изд. л. 1,89. Тираж 150 экз. Заказ 82

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047, Москва, Миусская пл., 9.

ISBN 978-5-7237-1002-3

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2012
© Василёв В. А., Супоницкий Ю. Л., 2012

Оглавление

Введение	4
1. О нашем Учителе	5
2. Методы сравнительного расчёта М. Х. Карапетьянца	8
3. Линейная аппроксимация методом наименьших квадратов ..	24
4. Рекомендации по построению графиков	29
5. Рекомендации по определению погрешности в расчётах	31
6. Задания по общей и неорганической химии	33
6.1. Задания 1-го уровня	33
6.2. Задания 2-го уровня	41
6.3. Задания повышенной сложности	46
Приложение	48
Литература	56

Введение

Значение расчётных методов, в том числе разработанных М. Х. Карапетьянцем, для нахождения неизвестных значений свойств веществ и параметров процессов огромно.

Несколько лет назад кафедра общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева ввела в учебный процесс курсовую работу по методам сравнительного расчёта М. Х. Карапетьянца. Был подготовлен вариант заданий (он включён и в настоящее пособие), который прошёл апробацию. Нововведение положительно оценено преподавателями – было решено подготовить соответствующее учебное пособие. Попытка реализовать это решение предпринята авторами.

Пособие включает введение в теорию и практику методов сравнительного расчёта, задания для расчёта, а также приложения, содержащие необходимые для выполнения расчётов справочные данные и методические рекомендации. Уровень сложности заданий различный. Первый уровень соответствует требованиям расчётного задания, выполняемого студентами-первокурсниками. Второй уровень предполагает несколько большую самостоятельность студентов, обусловленную поиском необходимых для расчёта данных в справочных таблицах. Третий уровень приближает «расчётчика» к условиям научного поиска, когда нужно выбрать как путь решения задачи, так и средства (данные) для решения задачи. Задачи на всех уровнях сложности являются оригинальными и подготовлены авторами специально для данного пособия.

Разделы 1, 2, 4 и 5, задания 1-го уровня, задания повышенной сложности 1–4, таблицы 1, 2 и образец оформления расчётного задания в Приложении подготовлены профессором Василёвым В. А., раздел 3, задания 2-го уровня, задания повышенной сложности 5–11, таблицы 3–11 Приложения подготовлены доктором химических наук Супоницким Ю. Л.

1. О нашем Учителе

В ряду знаменитых учёных и преподавателей РХТУ им. Д. И. Менделеева профессор М. Х. Карапетьянц (1914 – 1977) занимает достойное место. Он был выдающимся педагогом и просветителем. В сфере высшего химико-технологического образования Михаил Христофорович совершил два замечательных дела. Во-первых, он создал уникальный, получивший широкое признание (в том числе и за рубежом) учебник «Химическая термодинамика», отмеченный Государственной премией СССР. Этому учебнику предшествовала разработка М. Х. Карапетьянцем соответствующего учебного курса для студентов химиков-технологов, длительные годы не имевшего в нашей стране аналогов. Во-вторых, в 60-е годы прошлого столетия он осуществил революционную перестройку курса общей и неорганической химии на основе химической термодинамики и учения о строении вещества. Нынешнее поколение студентов при изучении Общей и неорганической химии и Химии элементов идёт путём, начертанным М. Х. Карапетьянцем более сорока лет назад. Перестройка работы кафедры общей и неорганической химии в своё время привела к неизбежной и существенной переработке в МХТИ им. Д. И. Менделеева (до 1992 г. так назывался наш университет) не только всех последующих курсов химии, но и математики, физики, инженерных дисциплин. С МХТИ им. Д. И. Менделеева начался процесс перестройки высшего химико-технологического образования в нашей стране в целом. Были подготовлены и изданы учебники и учебные пособия, которые активно и широко используются студентами и преподавателями в настоящее время: «Строение вещества», «Введение в теорию химических процессов», «Общая и неорганическая химия» (Михаил Христофорович был инициатором их написания, автором или соавтором). Логичным продолжением реорганизации учебного процесса в нашем вузе явилось создание при МХТИ курсов повышения квалификации преподавателей общей химии для высших учебных заведений страны и

Вечерней химической школы, слушателями которой были школьники, интересующиеся химией.

Михаил Христофорович был активным и настойчивым пропагандистом своего педагогического опыта: с лекциями и научно-методическими докладами он побывал во многих городах нашей страны, неоднократно выступал за границей. Мы помним его яркие, запоминающиеся выступления, в которых диалектически сочетались глубина содержания и блеск формы. Без активной и ежедневной работы, без выступлений, без общения со слушателями Михаил Христофорович не мыслил жизни. Символично то, что скончался он по пути на лекцию, будучи в командировке в Бресте.

Михаил Христофорович Карапетьянц известен как учёный с мировым именем, крупный физикохимик, представитель классического направления в химической науке, для которого характерны стремление к обобщению данных, сопоставление свойств веществ и предсказание их неизвестных значений. Им разработана Система методов сравнительного расчёта свойств веществ. Рассмотрению их краткого содержания и возможностей использования посвящено данное учебное пособие. Сопоставление (сравнение) свойств веществ постоянно используется в науке и преподавании. Мы знаем, что системный подход при сопоставлении свойств химических элементов привёл Д. И. Менделеева к созданию Периодической системы, обладающей, как известно, большой предсказательной силой. Методы сравнительного расчёта М. Х. Карапетьянца широко опираются на Периодическую систему.

Михаил Христофорович был коренным менделеевцем. Родился он в Москве, учился сначала в Горно-химическом техникуме, затем в Химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева, после окончания которого в 1938 г. был рекомендован для работы в должности ассистента кафедры физической и коллоидной химии. В МХТИ успешно защитил кандидатскую (1942) и докторскую (1957) диссертации. Последняя была посвящена разработке методов сравнительного расчёта, получивших признание научной

общественности и широкое использование на практике. Совместно с сотрудниками М. Х. Карапетьянц рассчитал более шести тысяч неизвестных ранее значений свойств веществ и параметров различных физико-химических процессов. С 1961 г. до конца своей жизни он работал заведующим кафедрой общей и неорганической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева. Здесь Михаил Христофорович расширил круг своих научных интересов. По его инициативе и под его руководством на кафедре выполнен цикл работ по исследованию давления пара элементарноорганических соединений и исследованию взаимной растворимости веществ. Михаил Христофорович был удостоен почётного звания «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР».

Вспоминаются замечательные человеческие качества М. Х. Карапетьянца. Он был не только выдающимся педагогом и учёным, но и разносторонне одарённой личностью: играл на фортепиано, интересовался архитектурой, прекрасно рисовал. И сейчас в старых университетских документах (в подшивках газет, на фотографиях) можно встретить дружеские шаржи на коллег по работе и товарищей, исполненные Михаилом Христофоровичем остроумно и на высоком художественном уровне. Внимательное, добросердечное отношение к окружающим – черта интеллигентного человека, и это было характерным для М. Х. Карапетьянца.

Уважаемые студенты! Когда вы входите в лекционную аудиторию кафедры общей и неорганической химии, знайте: эта аудитория была создана при Михаиле Христофоровиче Карапетьянце, здесь он читал вашим предшественникам свои неповторимые лекции. Он всегда хотел, чтобы выпускники Менделеевки были высокообразованными химиками. И многое сделал для этого. Сейчас аудитории присвоено имя Михаила Христофоровича Карапетьянца. В памяти всех, кто имел счастье его знать, он навсегда останется необычайно талантливым, высокообразованным, интеллигентным и порядочным человеком. Мы, его ученики, с гордостью и глубокой благодарностью говорим: «Он был нашим Учителем!»

Авторы надеются, что данное учебное пособие позволит вам, студентам-менделеевцам, познакомиться с научным наследием Михаила Христофоровича Карапетьянца, убедиться в большой предсказательной силе, заложенной в разработанных им методах сравнительного расчёта, научиться ими эффективно пользоваться.

2. Методы сравнительного расчёта М. Х. Карапетьянца

В настоящее время известно огромное число веществ (лауреат Нобелевской премии по химии Роялд Хофман считает, что их не менее 10 млн.), причём число вновь полученных веществ ежегодно увеличивается на несколько десятков тысяч. Диспропорция между количеством известных и количеством изученных (из числа известных) веществ постоянно возрастает. При определении свойств веществ возможности экспериментальных методов измерения (весьма трудоёмких, нередко сложных по аппаратурному оформлению и поэтому дорогих) явно недостаточны. В этой связи значение расчётных методов, в том числе разработанных М. Х. Карапетьянцем, огромно.

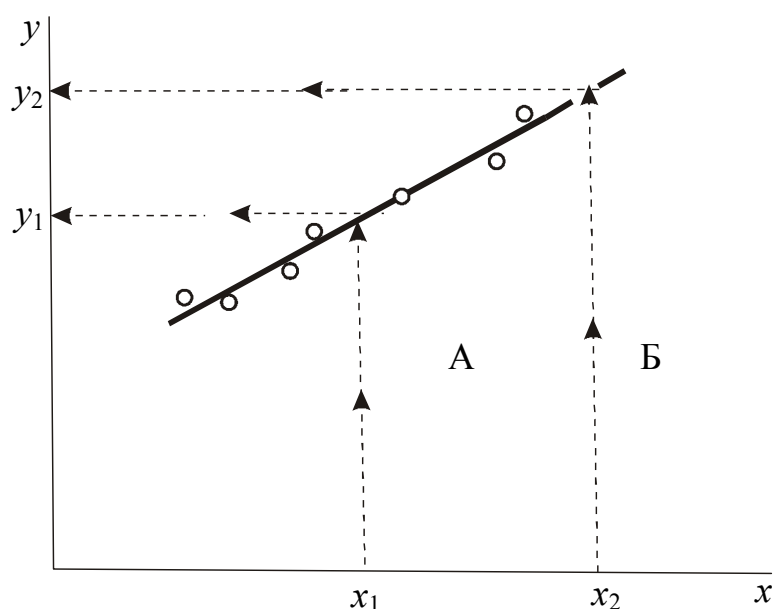


Рис. 1. Пример интерполяции (А) и экстраполяции (Б) на основе линейной зависимости

Методы сравнительного расчёта (МСР) основаны на сопоставлении свойств изученных и неизученных (недостаточно изученных) веществ. Если экспериментально полученные данные (точки на рис. 1) описываются линейной зависимостью вида

$$y = a x + b , \quad (1)$$

то интерполяцией (А) или экстраполяцией (Б) по известному значению аргумента x можно найти неизвестное значение функции y .

В основе каждого из методов сравнительного расчёта (всего их 6) лежит поиск линейной зависимости (1) для нахождения неизвестного значения свойства y по известному значению свойства x . При этом величины y и x могут быть представлены как в обычной, так и в функциональной шкалах (в частности, в логарифмической шкале, например, $\lg y = a \lg x + b$).

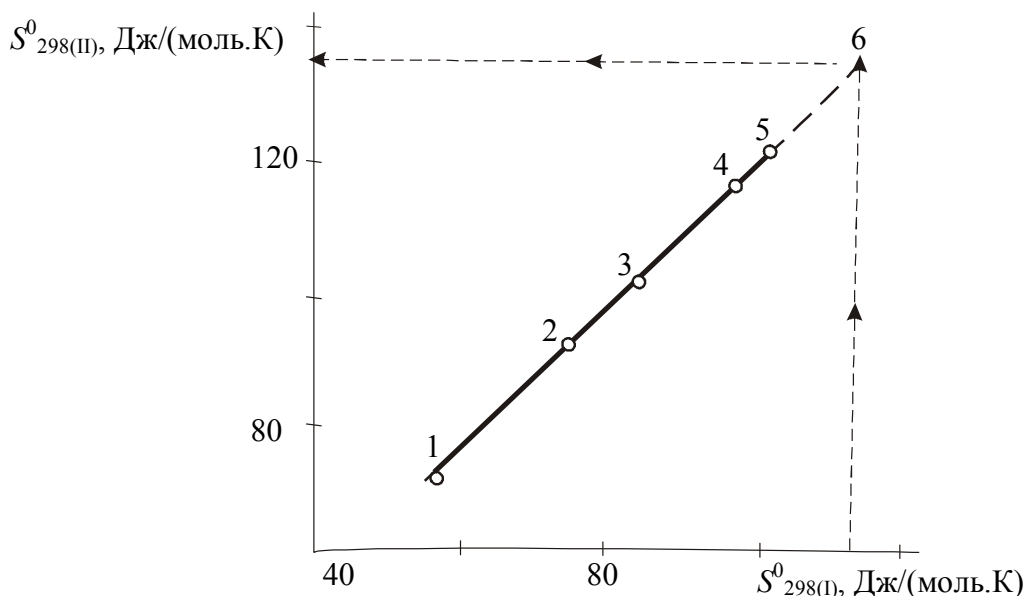


Рис. 2. Взаимосвязь между стандартными значениями энтропии хлоридов $S^0_{298(I)}$ и иодидов $S^0_{298(II)}$ щелочных металлов при 298,15 К:

Соли: 1 – Li, 2 – Na, 3 – K, 4 – Rb, 5 – Cs, 6 – Fr

Рассмотрим рис. 2, из которого следует возможность нахождения

(штриховые линии со стрелками) неизвестного значения S_{298}^0 (FrI) на основе 1-го метода сравнительного расчёта. Этому методу соответствует линейное соотношение

$$Y_{II} = a_1 Y_I + b_1, \quad (2)$$

в котором при данных условиях (в нашем случае при $T = 298,15$ К и $p = 101,325$ кПа) сопоставляются значения Y_{II} и Y_I некоторого свойства Y (у нас $Y = S_{298}^0$) в I и II рядах сходных веществ (на рис. 2 это хлориды и иодиды щелочных металлов).

На примере 1-го метода сравнительного расчёта видим, что для нахождения неизвестного значения свойства Y (у нас S_{298}^0 (FrI)) необходимо знать значения свойства Y всех членов изученного ряда (в нашем примере – хлориды) и не менее двух членов* изучаемого ряда (в нашем примере – иодиды). Далее, как следует из рис. 2 и других примеров использования методов сравнительного расчёта (см. ниже), при поиске линейной зависимости часто приходится опираться на Периодическую систему Д. И. Менделеева.

В основе 2-го метода сравнительного расчёта лежит линейное соотношение

$$Y = a_2 X + b_2, \quad (3)$$

в котором при одинаковых условиях сравниваются значения двух свойств Y и X в ряду сходных веществ. Следует иметь в виду, что посредством МСР можно находить свойства как индивидуальных веществ, так и сложных систем (например, растворов), а также характеристики физико-химических процессов (например, энтальпии образования и энергии Гиббса образования веществ).

* Очевидно, что прямая будет построена более обоснованно, если известны значения свойства Y для большего числа членов изучаемого ряда.

Приведенный на рис. 3 пример иллюстрирует возможность нахождения стандартной энергии Гиббса образования аллотропической модификации серы S_5 при 298,15 К при помощи 2-го метода сравнительного расчёта (здесь $Y = \Delta G^0_{\text{обр} 298}$ и $X = \Delta H^0_{\text{обр} 298}$).

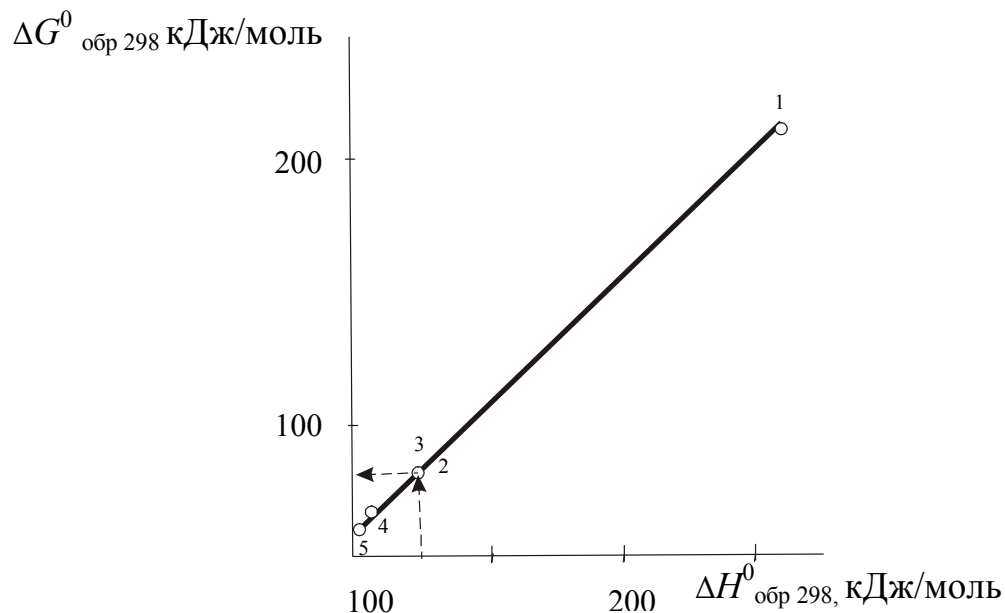


Рис. 3. Взаимосвязь стандартных термодинамических функций образования аллотропических модификаций серы в газообразном состоянии $\Delta G^0_{\text{обр} 298}$ и

$$\Delta H^0_{\text{обр} 298} \text{ при } 298,15 \text{ К} :$$

$$1 - S, \quad 2 - S_2, \quad 3 - S_5, \quad 4 - S_6, \quad 5 - S_8$$

На рис. 4 показана возможность нахождения коэффициента теплопроводности неона χ при 0 °С. Это пример 3-го метода сравнительного расчёта. В его основе лежит линейное соотношение

$$Y(\Pi_2) = a_3 Y(\Pi_1) + b_3, \quad (4)$$

в котором сопоставляются значения некоторого свойства Y (в нашем примере коэффициент теплопроводности χ) в ряду сходных веществ (на рис. 4 – в ряду благородных газов) при двух значениях Π_1 и Π_2 некоторого параметра условий Π

(температуры, давления, концентрации и т.п.; в нашем примере Π – температура). Очевидно, что соотношение (4) тем лучше воспроизводит опытные данные, чем ближе друг к другу значения параметра Π_1 и Π_2 (при коэффициенте наклона $a_3 \rightarrow 1$).

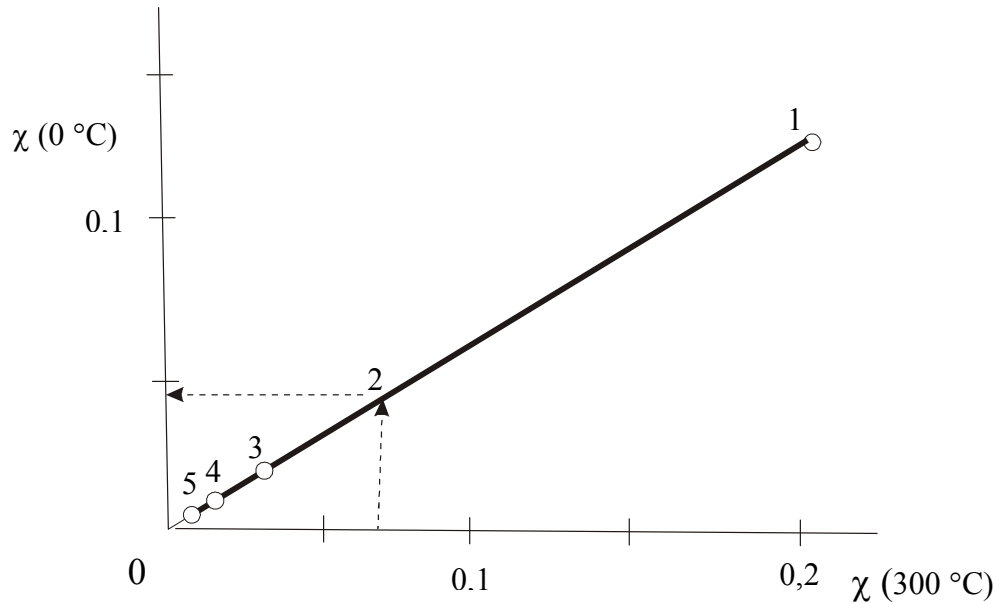


Рис. 4. Взаимосвязь между значениями коэффициента теплопроводности благородных газов χ при 0 °C и 300 °C :

1 – He, 2 – Ne, 3 – Ar, 4 – Kr, 5 – Xe

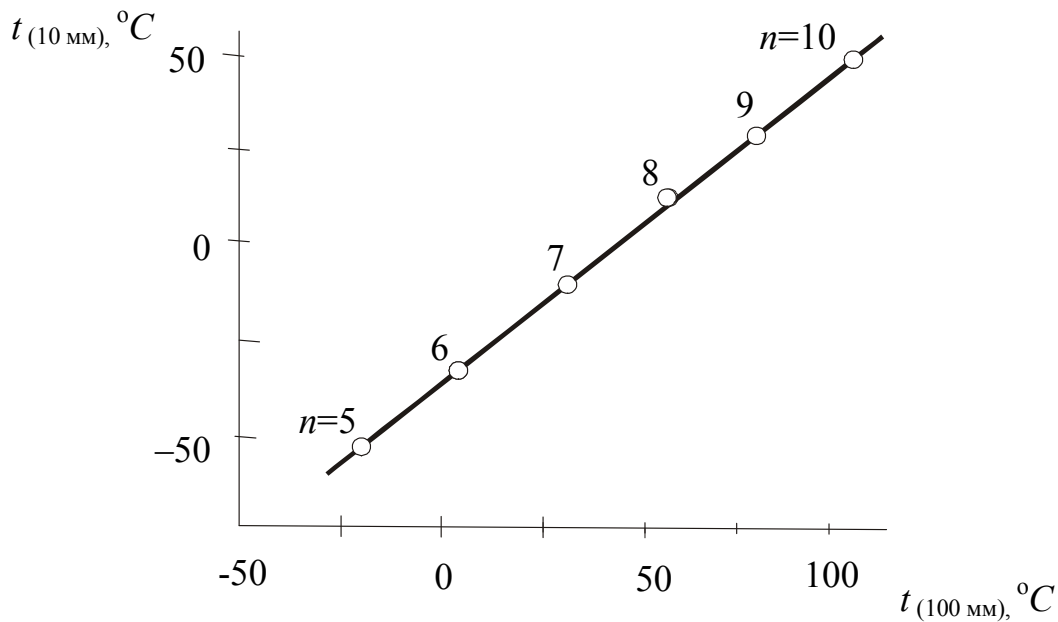


Рис. 5. Взаимосвязь между температурой кипения t 2-метилалканов $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ при давлении 100 и 10 мм рт. ст.

Как видим, общим для первых трёх рассмотренных методов сравнительного расчёта является то, что в каждом из них используются ряды сходных веществ. В неорганической химии наиболее типичными рядами сходных (родственных) веществ являются ряды, обусловленные положением элементов – аналогов в Периодической системе Д. И. Менделеева (рис. 2 и 4). Примером родственных органических соединений могут служить гомологические ряды (рис. 5).

Каждая из прямых, представленных на рис. 6, соответствует зависимости

$$Y_N = a_4 Y_M + b_4, \quad (5)$$

когда сопоставляются значения некоторого свойства Y двух сходных веществ M и N при одинаковом значении параметра условий Π . Это примеры 4-го метода сравнительного расчёта.

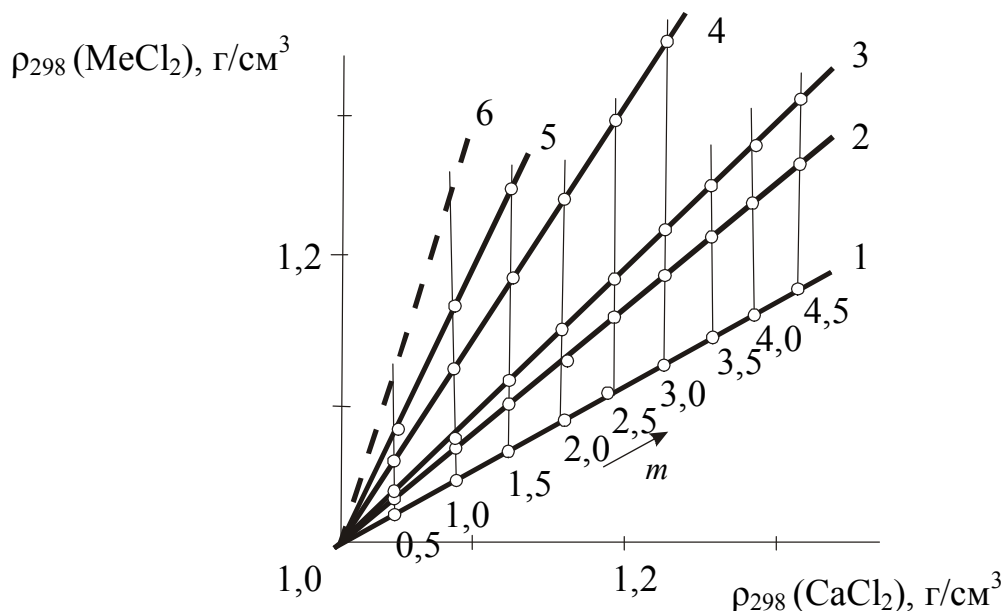


Рис. 6. Взаимосвязь между плотностями водных растворов хлоридов элементов ПА-подгруппы MeCl_2 при 298,15 К :

Me: 1 – Be, 2 – Mg, 3 – Ca, 4 – Sr, 5 – Ba, 6 – Ra; m – моляльность раствора MeCl_2

На рис. 6 свойство Y – плотность водных растворов сходных веществ M и N

– CaCl_2 и MeCl_2 соответственно, Me – элемент IIА-подгруппы Периодической системы; параметр условия Π – моляльная концентрация раствора m). Оказалось, что коэффициент наклона a_4 связан с молярной массой соли MeCl_2 , что открывает возможность расчёта плотности ρ_{298} водных растворов RaCl_2 (рис. 7). Радий Ra , как известно, – элемент редкий, радиоактивный, а потому дорогой и небезопасный при проведении экспериментов с ним и его соединениями.

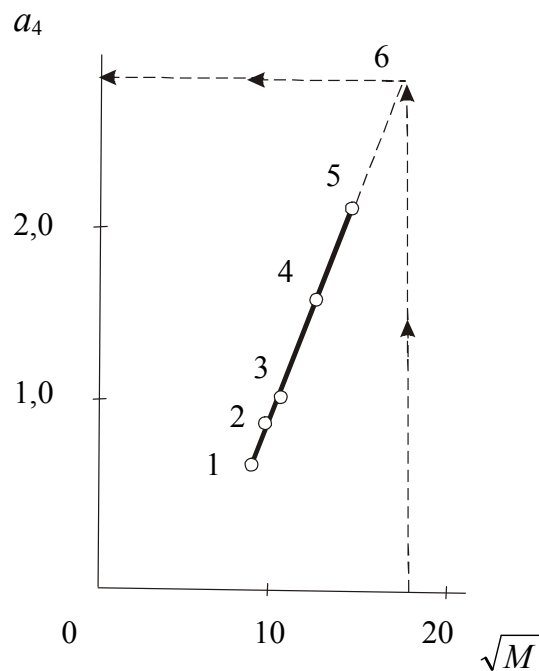


Рис. 7. Зависимость коэффициента наклона (a_4) прямых на рис. 6 от \sqrt{M} (M –молярная масса соли MeCl_2 , Me : 1 – Be, 2 – Mg, 3 – Ca, 4 – Sr, 5 – Ba, 6 – Ra)

Рис. 8 позволяет по легко измеряемой величине – плотности раствора ρ ($V=1/\rho$) определять теплоёмкость C_p – характеристику, измеряемую с большими затратами сил и средств. Это пример 5-го метода сравнительного расчёта, в основе которого лежит соотношение:

$$Y = a_5 X + b_5 \quad (6)$$

В этом случае сравниваются два свойства Y и X одного вещества (одной системы) при одном и том же, но разном по величине при переходе от точки к точке параметре условий Π . В примере на рис. 8 $Y = C_{p,298}$, $X = V_{298} = 1/\rho_{298}$, $\Pi = m$, рассматриваемая физико-химическая система – водный раствор LiCl.

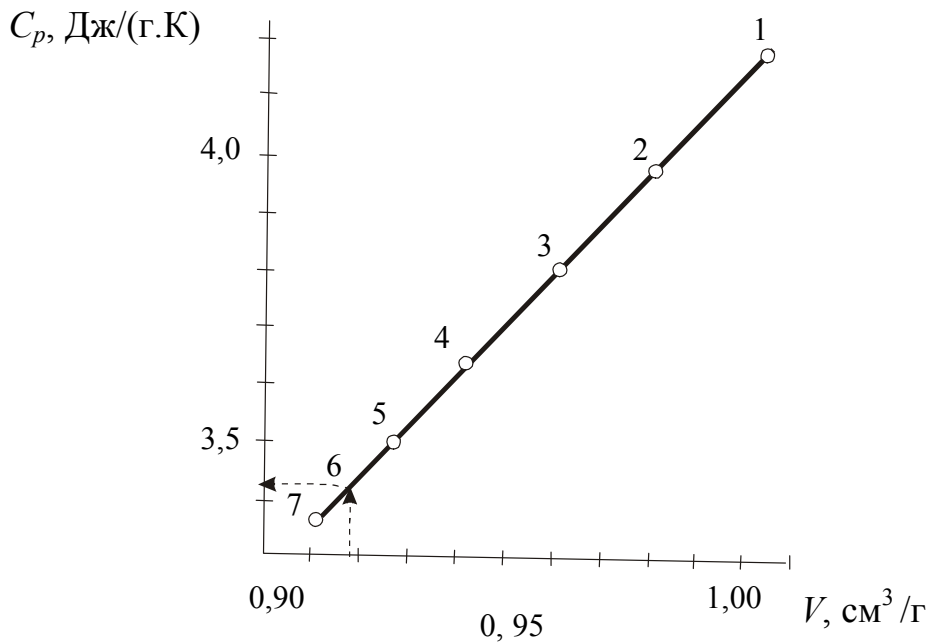


Рис. 8. Взаимосвязь между удельной теплоёмкостью C_p и удельным объёмом V водных растворов хлорида лития при 298.15 К и различных моляльных концентрациях m : 1 – 0 (H₂O); 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 3,0; 5 – 4,0; 6 – 4,5; 7 – 5,0

В основе 6-го метода сравнительного расчёта лежит соотношение

$$Y(\Pi_2) = a_6 Y(\Pi_1) + b_6, \quad (7)$$

в котором при переменных от точки к точке значениях некоторого параметра условий Π' сопоставляются значения свойства Y одного вещества (одной системы) при двух значениях Π_2 и Π_1 другого параметра условий Π .

Иллюстрация 6-го метода сравнительного расчёта – рис. 9, где $\Pi' = c$, мас. %, $\Pi_1 = 50$ °С, $\Pi_2 = 70$ °С, $Y = \rho$.

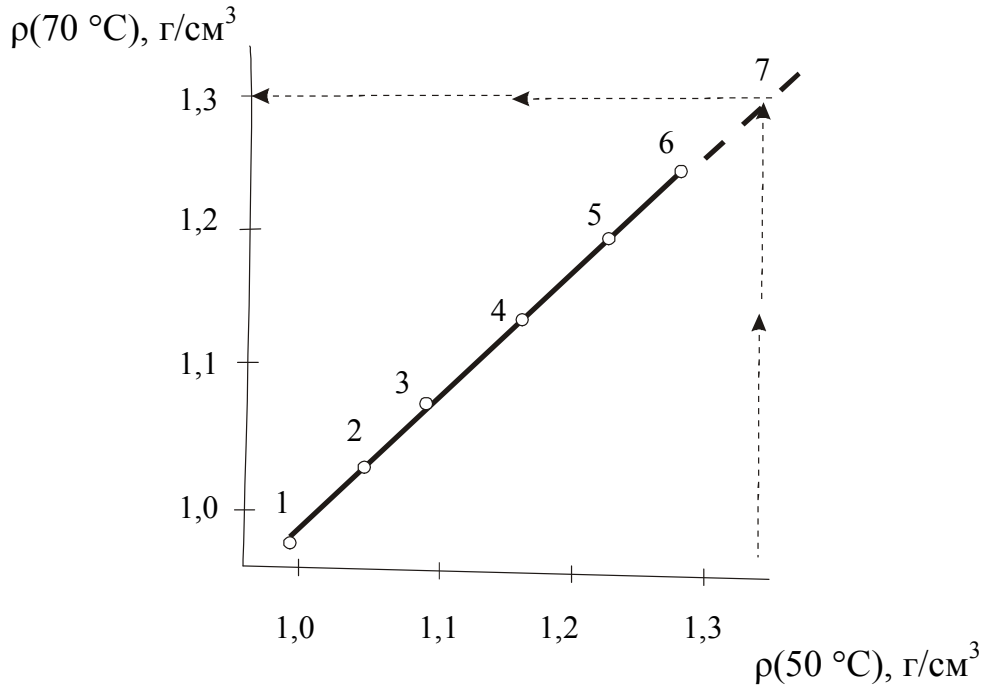


Рис. 9. Взаимосвязь между плотностью водных растворов HNO_3 при температурах 70°C и 50°C в зависимости от концентрации раствора c , (мас.%):

1 – $0(\text{H}_2\text{O})$, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60

Обратите внимание на то, что 4-й, 5-й и 6-й методы сравнительного расчёта отличаются от первых трёх тем, что в этих методах объектами рассмотрения являются не совокупность сходных веществ, а одно–два вещества (одна–две системы). Однако, как следует из рис. 6 и 7, и в этом случае при рассмотрении серии зависимостей, отнесённых к группе сходных веществ, возможно прогнозирование свойств на основе Периодической системы Д. И. Менделеева.

Какое обоснование имеют методы сравнительного расчёта? В каком случае получаются простые (линейные) зависимости между значениями свойств? Поставленные вопросы имеют важное практическое значение. Получив ответ на них, мы научимся подбирать сходные вещества (системы, процессы) или ряды сходных веществ (систем, процессов), для того чтобы получить линейную зависимость, на основе которой интерполяцией или экстраполяцией можно найти неизвестное значение свойства Y .

Пусть объектом изучения является свойство Y ; в общем случае оно зависит от некоторых характеристик вещества: g_1, g_2, g_3, \dots и условий (параметров) существования вещества: $\Pi', \Pi'', \Pi''', \dots$, т.е.

$$Y = \varphi (g_1, g_2, g_3, \dots, \Pi', \Pi'', \Pi''', \dots) \quad (8)$$

При фиксированных условиях (постоянных температуре, давлении и т.д.) имеем:

$$Y = \varphi' (g_1, g_2, g_3, \dots) \quad (9)$$

Если далее перейдем к сходным объектам, у которых наблюдается однотипное влияние характеристик вещества g_2, g_3, \dots на свойство Y , то зависимость (9) может превратиться в более простую, определяемую одной характеристикой g_1 :

$$Y = \varphi''(g_1) \quad (10)$$

В таком случае сопоставление значений свойства Y в двух рядах сходных веществ может привести к линейной зависимости вида (2), соответствующей 1-му методу сравнительного расчёта.

Изложенное иллюстрируется рис. 10, из которого следует, что стандартная энтропия кристаллических галогенидов щелочных металлов при 298,15 К связана с молярной массой соли M относительно простой зависимостью. Однотипный характер представленных на рис. 10 зависимостей $S_{298}^0 = f(M)$ приводит к линейной зависимости (рис. 2):

$$S_{298}^0 (\text{MeI}) = a_1 S_{298}^0 (\text{MeCl}) + b_1$$

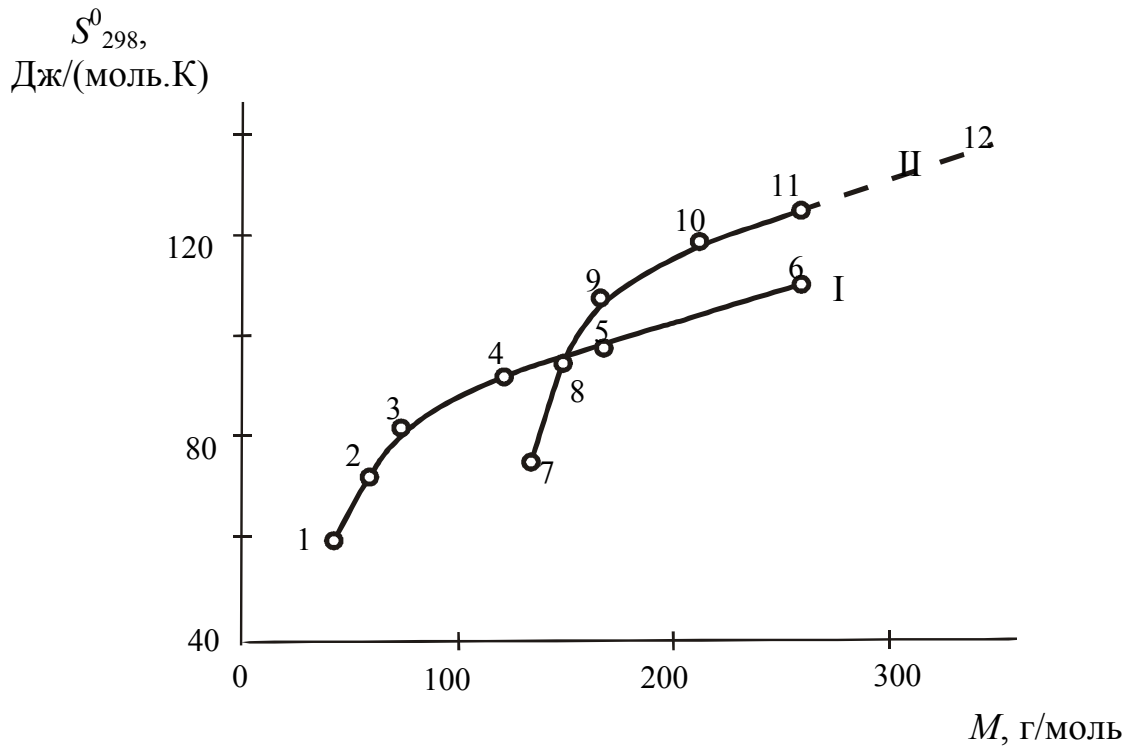


Рис. 10. Зависимость стандартной энтропии хлоридов (I) и иодидов (II) щелочных металлов при 298,15 К от молярной массы соли M :

1 и 7 – Li, 2 и 8 – Na, 3 и 9 – K, 4 и 10 – Rb, 5 и 11 – Cs, 6 и 12 – Fr

Подобным образом можно обосновать 2-й и 3-й методы сравнительного расчёта (в случае 2-го метода сравнительного расчёта должно соблюдаться условие однотипного влияния на свойства Y и X характеристики вещества g_1).

Обоснование 4-го, 5-го и 6-го методов сравнительного расчёта сводится к рассуждениям, аналогичным приведенным выше. Продемонстрируем это на примере 4-го метода сравнительного расчёта, в котором сопоставляются значения свойства Y для двух сходных веществ M и N . В этом случае влияние характеристик вещества g_1 , g_2 , g_3 ... на свойство Y может оказаться одинаковым для веществ M и N . В итоге, вместо уравнений (9) и (10) получаем:

$$Y = \varphi'''(\Pi', \Pi'', \Pi''', \dots), \quad (11)$$

$$Y = \varphi'''(\Pi') \quad (12)$$

Изложенное проиллюстрируем примером: однотипный характер зависимостей $\rho(\text{MeCl}_2) = f(m)$ (где Me – элемент ПА-подгруппы, $Y = \rho$ и $\Pi' = m$) приводит к линейным зависимостям (рис. 6):

$$\rho(\text{MeCl}_2) = a_4 \rho(\text{CaCl}_2) + b_4 .$$

Полезно иметь в виду следующее. Если объектом расчёта является периодическое свойство Y (роль характеристики вещества g в таком случае играет Z – порядковый номер элемента в Периодической системе), то повторяемость (периодичность) отдельных участков зависимостей $Y = f(Z)$ указывает на направление выбора рядов сопоставляемых объектов. В качестве примера приведём рис. 11, который наталкивает на мысль о возможности сопоставления величин $Z_{\text{эфф}}$ не только по подгруппам, но и по периодам Периодической системы. Подтверждением является рис.12.

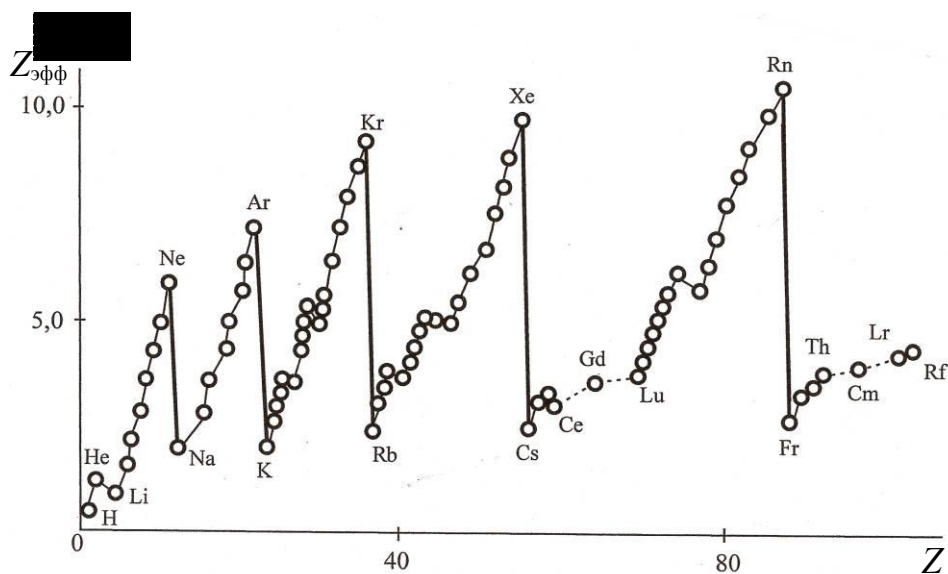


Рис. 11. Зависимость эффективного заряда атомного ядра элемента $Z_{\text{эфф}}$ от порядкового номера элемента Z в Периодической системе Д. И. Менделеева

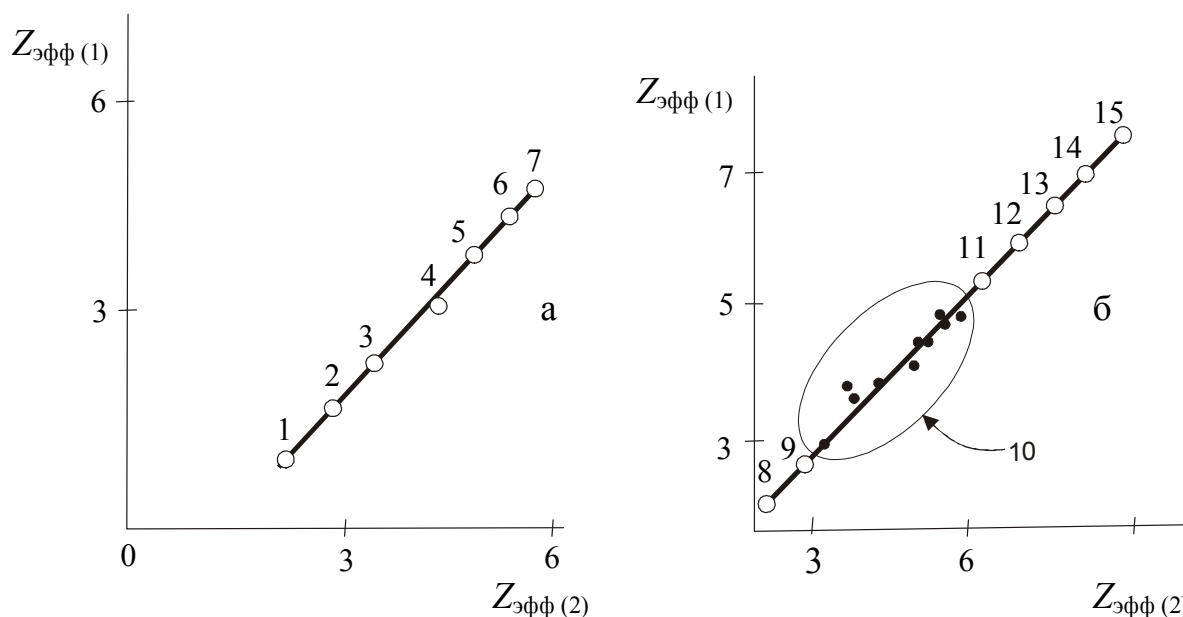


Рис. 12. Взаимосвязь между значениями эффективного заряда атомного ядра элементов различных периодов Периодической системы Д. И. Менделеева:

а) $Z_{эфф}(1)$ и $Z_{эфф}(2)$ – для элементов II-го и III-го периодов, б) $Z_{эфф}(1)$ и $Z_{эфф}(2)$ – для элементов IV-го и V-го периодов. Пары элементов: 1 – Li и Na, 2 – Be и Mg, 3 – B и Al, 4 – C и Si, 5 – N и P, 6 – O и S, 7 – F и Cl, 8 – K и Rb, 9 – Ca и Sr, 10 – *d*-элементы, 11 – Ga и In, 12 – Ge и Sn, 13 – As и Sb, 14 – Se и Te, 15 – Br и I

Попутно отметим, что из рис. 11 следует весьма интересный для изучающих химию вывод: эффективный заряд ядра атома $Z_{эфф}$ (в отличие от заряда ядра атома, равного порядковому номеру элемента Z) является периодическим свойством, так как $Z_{эфф}$ зависит от электронного строения атома.

В заключение данного раздела покажем, как в практической работе решается задача нахождения неизвестных значений свойств при помощи методов сравнительного расчёта.

Пример 1. В справочной литературе [1] имеются противоречивые данные о стандартной энтальпии образования кристаллического трихлорида ванадия при 298,15 К. Требуется провести оценку численного значения $\Delta H^0_{обр\ 298}(VCl_3)$ на основе методов сравнительного расчёта.

Попробуем решить поставленную задачу, опираясь на Периодическую систему химических элементов. Действительно, если в справочной литературе мы найдём достаточное количество данных о $\Delta H^0_{\text{обр},298}$ для MeCl_n , где Me – элемент подгруппы ванадия ($n = 2 - 5$), то можно будет осуществить сопоставление в рядах $\text{VCl}_n - \text{NbCl}_n$ и $\text{VCl}_n - \text{TaCl}_n$. Оказалось, что необходимые данные имеются (табл. 1) [1].

Таблица 1

Стандартные энтальпии образования кристаллических хлоридов элементов VB-подгруппы при 298,15 К (средние значения по данным [1])

MeCl_n (кр.)	$-\Delta H^0_{\text{обр},298}$ кДж/моль	MeCl_n (кр.)	$-\Delta H^0_{\text{обр},298}$ кДж/моль
VCl_2	481±23	NbCl_4	697*
VCl_3	?	NbCl_5	799±12
VCl_4	615±8	TaCl_2	395±6
VCl_5	651±44	TaCl_3	564±18
NbCl_2	410*	TaCl_4	715±8
NbCl_3	582*	TaCl_5	874±21

*Погрешность $\sim \pm (8-12)$ кДж/моль

Делаем необходимые графические построения (рис. 13), которые приводят к линейным зависимостям, соответствующим 1-му методу сравнительного расчёта. Осуществляем оценку искомой величины:

$$\Delta H^0_{\text{обр},298}(\text{VCl}_3) = -556 \pm 12 \text{ кДж/моль (среднее из двух значений).}$$

Если бы проведённое сопоставление не привело к линейным

зависимостям, нужно было бы искать другие варианты сопоставлений*.

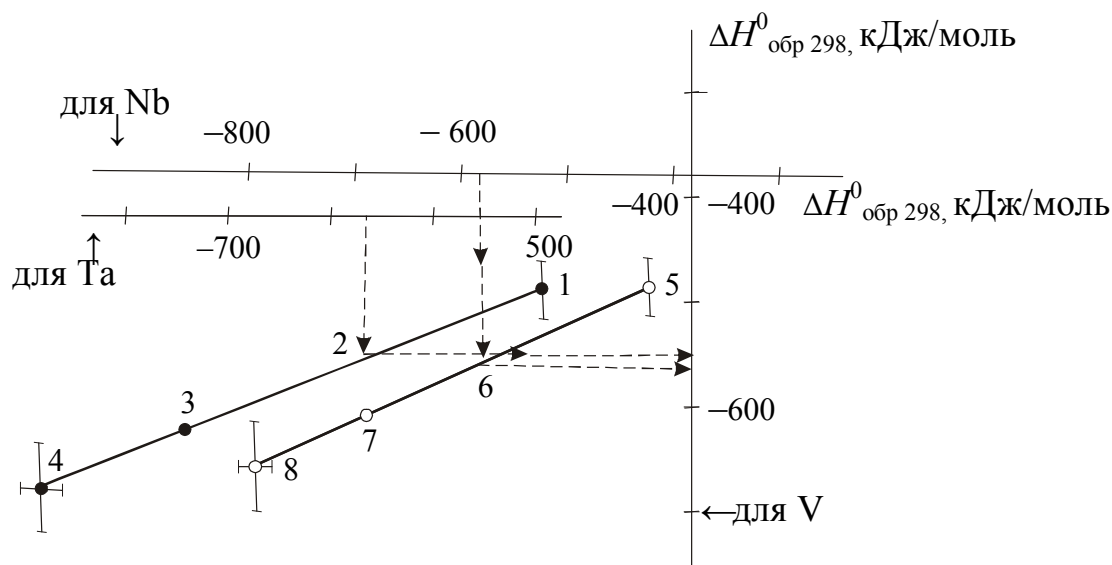


Рис. 13. Взаимосвязь стандартных энтальпий образования кристаллических хлоридов ванадия, ниобия и тантала при 298,15 К:

1 – VCl_2 и TaCl_2 , 2 – VCl_3 и TaCl_3 , 3 – VCl_4 и TaCl_4 , 4 – VCl_5 и TaCl_5 ,
5 – VCl_2 и NbCl_2 , 6 – VCl_3 и NbCl_3 , 7 – VCl_4 и NbCl_4 , 8 – VCl_5 и NbCl_5

Отрезки при точках (рис. 13), соответствующие выбранному на графике масштабу, показывают погрешность измерения $\Delta H^{\circ}_{\text{обр } 298}$.

Пример 2. В табл. 1 Приложения отсутствуют данные о плотности $\rho_{1,5}$ водного раствора хлорида рубидия моляльной концентрации $m = 1,5$. Определить неизвестное значение $\rho_{1,5}$, используя МСР.

Сам вид табл. 1 «подсказывает» ход наших действий при решении поставленной задачи. Возможны три варианта сопоставления величин плотности ρ – два по вертикали и один по горизонтали таблицы (рис. 14): а) мы можем при $m = \text{const}$ сопоставить пары растворов $\text{RbCl} - \text{KCl}$ (1-й вариант)

* Как показывает опыт использования МСР, далеко не всегда сразу удаётся найти необходимую линейную зависимость.

и RbCl – CsCl (2-й вариант), что соответствует 4-му методу сравнительного расчёта, и б) мы можем сопоставить растворы хлоридов щелочных металлов при двух значениях моляльной концентрации $m = 1,0$ и $m = 1,5$ (3-й вариант), что соответствует 3-му методу сравнительного расчёта.

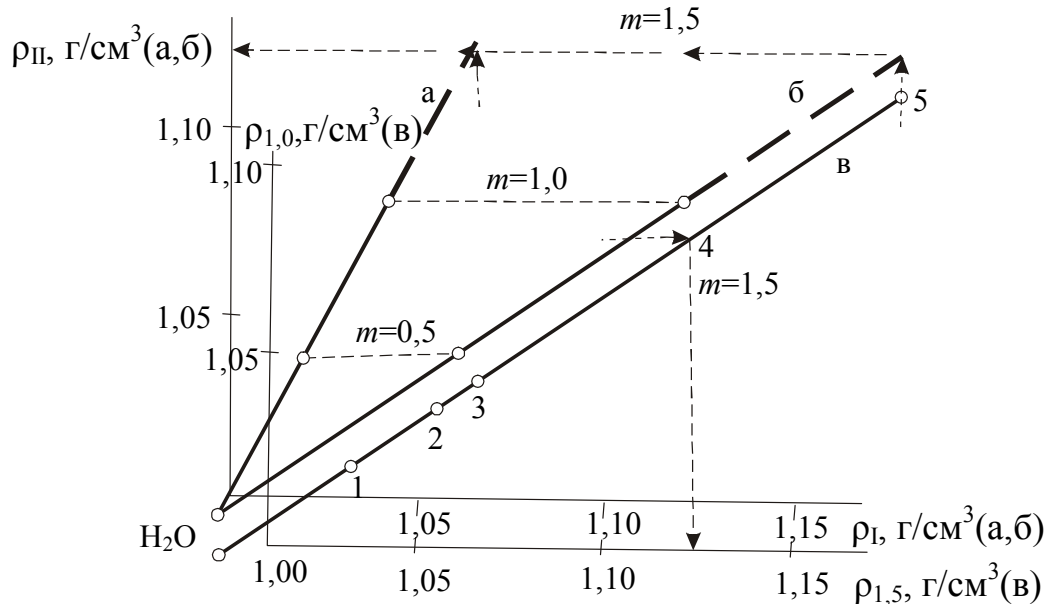


Рис. 14. Взаимосвязь между плотностями водных растворов хлоридов щелочных металлов (MeCl) при 298,15 К:

- а) ρ_{II} – RbCl, ρ_I – KCl; б) ρ_{II} – RbCl, ρ_I – CsCl; в) $\rho_{1,0}$ – MeCl при $m = 1,0$;
 $\rho_{1,5}$ – MeCl при $m = 1,5$; Me: 1–Li, 2 – Na, 3 – K, 4 – Rb, 5 – Cs

Как следует из рис. 14, сопоставление приводит к линейным зависимостям и нахождению (штриховые линии со стрелками) искомой величины:

$$\rho_{1,5} = 1,1205 \pm 0,0005 \text{ г/см}^3 \text{ (среднее значение).}$$

Очевидно, что вычисление искомой величины по нескольким вариантам способствует повышению надёжности расчёта.

При использовании методов сравнительного расчёта важным является приобретение соответствующего опыта. А с опытом вырабатывается «чутьё»

на поиск линейных зависимостей. В этой связи уместно привести слова Д. И. Менделеева о том, что «сходство ... подыскивается» (от себя добавим, что сходство далеко не всегда является очевидным и линейная зависимость подыскивается с определёнными затратами труда).

Представленный в данном разделе материал свидетельствует о том, что методы сравнительного расчёта М. Х. Карапетьянца могут широко применяться в химии и химической технологии, физике и других областях, где используются численные данные о свойствах веществ, материалов, физико-химических систем.

Желающим более глубоко ознакомиться с методами сравнительного расчёта рекомендуем обратиться к монографии автора этих методов [2].

3. Линейная аппроксимация методом наименьших квадратов

Пусть физические величины y и x (например, энергия Гиббса образования и энтальпия образования) связаны некоей функциональной зависимостью:

$$y = \varphi(x) \quad (13)$$

Требуется определить вид этой зависимости.

Предположим, что в результате эксперимента получен ряд данных (табл. 2) и построен график зависимости y от x (рис. 15).

Таблица 2

Экспериментальные данные

№ измерения	x	y
1	x_1	y_1
2	x_2	y_2
...
i	x_i	y_i
...
n	x_n	y_n

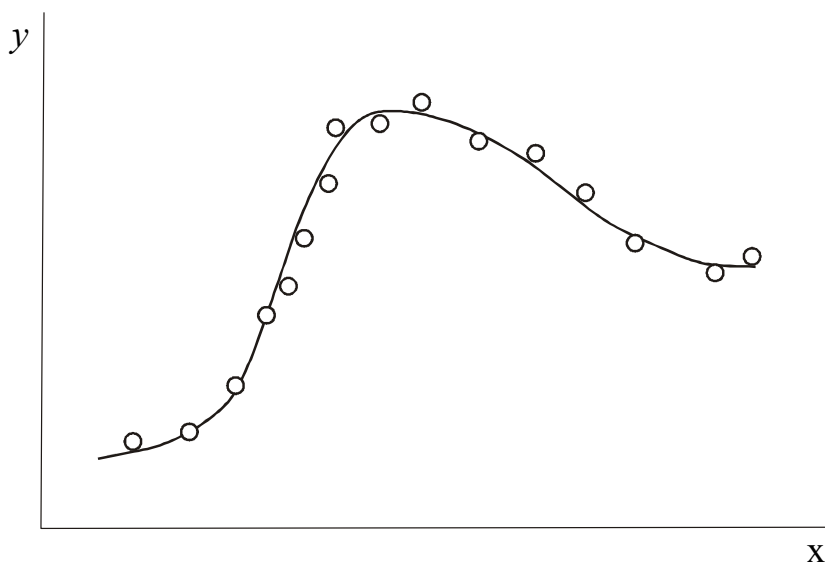


Рис. 15. График зависимости $y = \varphi(x)$, построенный по экспериментальным точкам

Обычно экспериментальные точки на таком графике располагаются не совсем правильным образом – дают некоторый видимый «разброс», т.е. обнаруживаются случайные отклонения от общей закономерности. Эти отклонения связаны с неизбежной в любом опыте *ошибкой (погрешностью) измерения*. Возникает вопрос, как по этим экспериментальным данным наилучшим образом найти искомую зависимость $y = \varphi(x)$.

Известно, что через любые n точек с координатами x_i, y_i всегда можно провести кривую, выраженную аналитическим полиномом степени $(n - 1)$ так, чтобы она точно прошла через каждую экспериментальную точку. Однако подобное решение вопроса нельзя считать приемлемым, так как разброс экспериментальных точек связан не с объективным характером зависимости y от x , а исключительно с ошибками измерения. Таким образом, желательно обработать экспериментальные данные так, чтобы по возможности точно отразить общую тенденцию зависимости y от x , но вместе с тем сгладить незакономерные, случайные отклонения, связанные с неизбежными погрешностями измерений. Одним из расчётных методов, обычно применяемых для решения подобной задачи,

является *метод наименьших квадратов*. Этот метод даёт возможность при заданном типе зависимости $y = \varphi(x)$ так выбрать её числовые параметры, чтобы кривая $y = \varphi(x)$ наилучшим образом отображала экспериментальные данные.

Часто из физических соображений, связанных с существом решаемой задачи, вид зависимости (линейная, квадратичная, показательная и т.д.) бывает известен; из опыта требуется только установить числовые параметры этой зависимости.

Когда вид функции сглаживания выбран, задача сводится к нахождению параметров выбранной функции сглаживания, чтобы она наилучшим образом изображала зависимость, полученную в результате эксперимента. Решение этой задачи (как и любой задачи выравнивания или сглаживания) зависит от того, что именно мы условимся считать «наилучшим». При использовании метода наименьших квадратов требование наилучшего согласия выбранной аппроксимационной кривой $y = \varphi(x)$ с экспериментальными данными сводится к тому, чтобы сумма квадратов отклонений экспериментальных точек от сглаживающей кривой обращалась в минимум:

$$\sum_{i=1}^n [y_i - \varphi(x_i)]^2 = \min \quad (14)$$

Запишем y как функцию не только аргумента x , но и числовых параметров a, b, c, \dots

$$y = \varphi(x; a, b, c, \dots) \quad (15)$$

Требуется выбрать a, b, c, \dots таким образом, чтобы выполнялось условие, положенное в основу метода наименьших квадратов

$$\sum_{i=1}^n [y_i - \varphi(x_i; a, b, c, \dots)]^2 = \min \quad (16)$$

Найдём значения переменных параметров a, b, c, \dots , обратив левую часть выражения (16) в минимум. Для этого продифференцируем выражение (16) по переменным a, b, c, \dots и приравняем производную к нулю.

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n [y_i - \varphi(x_i; a, b, c, \dots)] \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a}\right)_i = 0 \\ \sum_{i=1}^n [y_i - \varphi(x_i; a, b, c, \dots)] \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial b}\right)_i = 0 \\ \sum_{i=1}^n [y_i - \varphi(x_i; a, b, c, \dots)] \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial c}\right)_i = 0 \\ \dots \end{cases} \quad (17)$$

где $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial a}\right)_i = \varphi'_a(x_i; a, b, c, \dots)$ – значение частной производной функции φ по параметру a в точке x_i ; $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial b}\right)_i$ и $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial c}\right)_i$ – частные производные функции φ по параметрам b и c соответственно.

Система уравнений (17) содержит столько уравнений, сколько существует неизвестных параметров a, b, c, \dots . Систему (17) в общем виде решить нельзя; для её решения необходимо задаться конкретным видом функции φ .

Если функция, для которой осуществляется подбор параметров, линейная, то она имеет вид

$$y = \varphi(x; a, b) = ax + b \quad (18)$$

В таком случае можно получить аналитические выражения для параметров a, b :

$$\begin{aligned} a &= \frac{K_{xy}}{D_x} \\ b &= m_y - am_x \end{aligned} \quad (19)$$

где основные числовые характеристики анализируемого распределения выражаются:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} - \text{математическое ожидание величины } x \\ m_y = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - \text{математическое ожидание величины } y \\ K_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m_x)(y_i - m_y)}{n} - \text{корреляционный момент} \\ D_x = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m_x)^2}{n} - \text{дисперсия величины } x \end{array} \right.$$

Рассмотрим применение метода наименьших квадратов на конкретном примере.

Пример. Для некоторой реакции $A + B = AB$ известны значения изменения энтальпии и энергии Гиббса в интервале 300–700 К (таблица). Требуется определить изменение энергии Гиббса при 800 К, если известно, что $\Delta H^\circ_{800} = -149$ кДж/моль.

Таблица

Изменения энтальпии ΔH°_T (кДж/моль) и энергии Гиббса ΔG°_T (кДж/моль) в реакции $A + B = AB$ при 300–800 К

ΔG°_T и ΔH°_T при T(К)	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
$-\Delta H^\circ_T$	200	189	180	171	160	149
$-\Delta G^\circ_T$	170	161	150	139	130	?

Для определения неизвестного значения ΔG°_{800} необходимо найти коэффициенты a и b в уравнении вида $\Delta G^{\circ}_T = a\Delta H^{\circ}_T + b$. Для этого воспользуемся данными таблицы и рекомендациями, изложенными на с. 27 – 28.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{среднее}} = 1/n \cdot \Sigma \Delta H^{\circ}_i = 1/5(-200 - 189 - 180 - 171 - 160) = -180 \text{ кДж/моль}$$

(для 300–700 К)

$$\Delta G^{\circ}_{\text{среднее}} = 1/n \cdot \Sigma \Delta G^{\circ}_i = 1/5(-170 - 161 - 150 - 139 - 130) = -150 \text{ кДж/моль}$$

(для 300–700К)

$$K_{\Delta H^{\circ} \Delta G^{\circ}} = 1/n \cdot \Sigma (\Delta H^{\circ}_i - \Delta H^{\circ}_{\text{среднее}}) (\Delta G^{\circ}_i - \Delta G^{\circ}_{\text{среднее}}) = 1.5 [(20 \cdot 20) + (9 \cdot 11) + 0 \cdot 0 + (9 \cdot 11) + (20 \cdot 20)] = 199,6$$

$$D_x = 1/n \cdot \Sigma (\Delta H^{\circ}_i - \Delta H^{\circ}_{\text{среднее}})^2 = 1/5[20^2 + 9^2 + 0 + (-9)^2 + (-20)^2] = 192,4$$

$$a = K_{\Delta H^{\circ} \Delta G^{\circ}} : D_y = 199,6 : 192,4 = 1,037$$

$$b = m_y - am_x = -150 - 1,037(-180) = 37$$

Следовательно, искомое уравнение $\Delta G^{\circ}_T = a\Delta H^{\circ}_T + b$ после определения коэффициентов a и b будет таким: $\Delta G^{\circ}_T = 1,037\Delta H^{\circ}_T + 37$

Подставляем в это уравнение величину ΔH°_{800} и определяем искомую величину ΔG°_{800} .

$$\Delta G^{\circ}_{800} = 1,037(-149) + 37 = -118 \text{ кДж/моль.}$$

4. Рекомендации по построению графиков

Построение графиков – один из способов (наряду с таблицами) представления экспериментальных данных. Преимущество графиков в их наглядности: по ним можно судить о виде математической зависимости, описывающей экспериментальные данные, а также о наличии грубых ошибок, допущенных при отдельных измерениях (в этом случае точки на графике резко отклоняются от закономерности). В методах сравнительного расчёта (как следует из раздела 2) искомая зависимость – прямая. Если прямая не получается, следует поиск продолжить.

При построении графиков лучше всего пользоваться миллиметровой бумагой. График не должен быть маленьким, оптимальный его размер – примерно четверть листа формата А4. В учебном процессе, если нет специальных указаний, график следует выполнять карандашом (в этом случае легче устранять допущенные погрешности). На координатных осях (в качестве примера см. рисунки раздела 2) указываются обозначения сопоставляемых величин и их единицы измерения.

Очень важно правильно выбрать по осям координат масштаб величин (рис. 16).

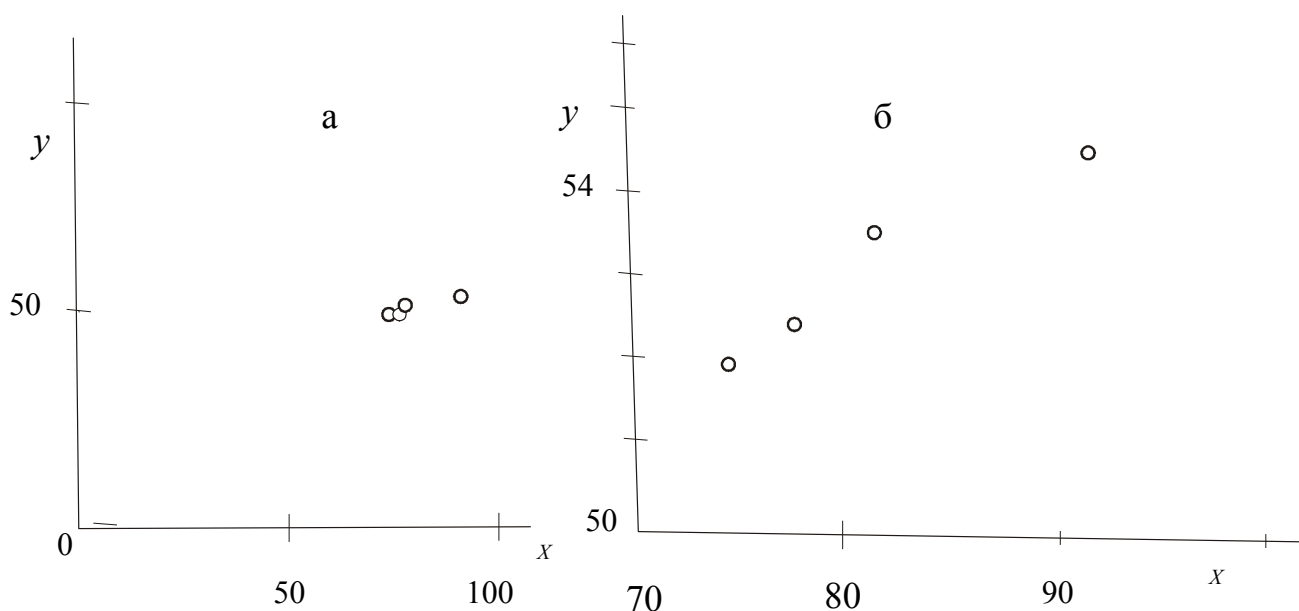


Рис. 16. Представление данных с разным выбором масштаба
(указаны условные единицы измерения):

а – неудачный выбор, б – правильный выбор (те же данные, что и в случае а)

Как следует из рис. 16, нанесённые точки не должны находиться близко друг к другу (рис. 16а) – в этом случае из графика трудно извлечь полезную информацию.

При выборе масштаба по осям нужно, чтобы на графике 1 см соответствовал одной единице измерения (е.и.) или двум е.и. (5-ти, 10-ти е. и., 0,1 е.и. и т.п.); при ином выборе масштаба (например, если 1 см соответствует

4-м е.и.) при нанесении точек на график придётся вести в уме излишние арифметические подсчёты. Если величины y и x , наносимые на график, представлены большими (20 000; 100 000 и т.п.) или очень малыми (0,000001; 0,00002 и т.п.) числами, для упрощения записи рекомендуется использовать соответствующие множители. В таком случае, к примеру, величины на координатных осях могут быть представлены следующим образом: $2 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-5}$. Если нет необходимости, начало координат может не соответствовать нулевым значениям величин y и x (см., например, рис. 2). При разметке координатных осей на них наносится 4–6 делений с указанием не более 3–4 цифр. Нельзя выносить на координатные оси и указывать численные значения величин y и x , соответствующие отдельным точкам. Не следует оси заканчивать стрелками, если на них указаны численные значения величин. Точки на графике обводят кружками, радиус которых соответствует погрешности измерения представляемых величин. Нередко погрешность измерения величин y и x неодинакова и превышает разумные размеры кружков, в таком случае её изображают вертикальными и горизонтальными отрезками, проведёнными через точку и соответствующими принятому масштабу (см. рис. 13). После нанесения данных на график проводят плавную, «усреднённую» по отношению к точкам кривую (рис. 15). Как отмечено в разделе 3, вследствие наличия погрешности у представленных величин кривая не «касается» всех точек (имеет место разброс точек).

5. Рекомендации по определению погрешности в расчётах

Все измеренные величины, а также расчётные данные, полученные на их основе, характеризуются определённой погрешностью (ошибкой). Большая погрешность свидетельствует о малой точности измерения (расчёта) той или иной величины и, наоборот, малая погрешность соответствует высокой точности измерения.

При расчётах важно знать погрешность исходных данных. В научных публикациях, связанных с измерением физико-химических величин, она должна приводиться обязательно. В справочных руководствах погрешность данных может быть представлена двойкой: или с указанием ошибки, например, $C_{p,298(p-ра)} = 4,0738 \pm 0,0008$ Дж/(г·К) – это означает, что истинное значение теплоёмкости раствора лежит в интервале значений 4,0730–4,0746 Дж/(г·К), или без явного указания ошибки, например, $\Delta H^{\circ}_{обр\ 298} = 15,90$ кДж/моль. Это означает, что величина получена с погрешностью в несколько единиц во 2-м знаке после запятой.

Используя численные данные, мы сталкиваемся с понятием «значащие цифры». Существуют правила определения числа значащих цифр. Они становятся понятными из следующих примеров:

456 кал – здесь три значащие цифры (все ненулевые цифры относятся к значащим);

505 мл и 2,0034 г – здесь соответственно три и пять значащих цифр (нули между ненулевыми цифрами считаются значащими цифрами);

0,1 атм и 0,0075 г – здесь соответственно одна и две значащие цифры (нули, стоящие слева от первой ненулевой цифры, не являются значащими цифрами);

0,200 л и 5,0 см – здесь соответственно три и две значащие цифры (нули справа от запятой, относятся к значащим цифрам);

130 см и $1,3 \cdot 10^2$ см* – здесь соответственно три и две значащие цифры, т.е. их число зависит от способа представления величины.

При расчёте следует руководствоваться существующими правилами определения точности его результата.

При умножении или делении результат округляется до того числа значащих цифр, сколько их содержится в исходной величине (множителях, делимом, делителе) с наименьшим числом значащих цифр. Например,

* Это случай, когда целочисленная величина, оканчивающаяся нулём (нулями), может быть представлена двумя способами.

результат определения объёма прямоугольного параллелепипеда с рёбрами 0,85 см, 3,15 см и 10,55 см следует округлить до значения 28 см³. Укажем на одну тонкость. Следует различать величины, полученные в результате измерений, и величины, полученные в результате счёта. В последнем случае имеем дело с точными цифрами. Число студентов на семинарском занятии, число измерений в серии измерений, число см в 1 м – всё это точные цифры; они не имеют погрешности. Из этого исходят при расчётах: например, оценка суммарной массы 1100 однотипных изделий (средняя масса изделия 2,3305 кг) приводит к значению 2563,6 кг, т.е. точное число «не участвует» в процессе определения количества значащих цифр.

При сложении или вычитании численный результат содержит столько знаков после запятой, сколько их содержится в исходном числе с наименьшим числом знаков после запятой. Поэтому, к примеру, расчёт суммарного теплового эффекта ΔH некоторого процесса, отдельные стадии которого характеризуются следующими данными (в кДж): -421 , $+21,33$, $+5,621$, $-196,5$, приводит к значению $\Delta H = -590$ кДж.

6. Задания по общей и неорганической химии

Уровень и номер задания студенту определяет преподаватель. Образец оформления расчётного задания представлен в Приложении на с. 54 – 55.

6.1. Задания 1-го уровня

При выполнении полученного задания, постройте график линейной зависимости $y = a + bx$. Используя один из методов сравнительного расчета М. Х. Карапетьянца, определите искомую величину графическим способом и аналитически (методом наименьших квадратов).

1. Определить энтальпию (энергию) связи $\Delta H_{\text{св.}}(\text{H-At})$, если известны значения $\Delta H_{\text{св.}}(\text{H-Э})$, кДж/моль, (y) для молекул галогеноводородов HЭ и

атомные радиусы r_a , нм, элементов VIIA-подгруппы(x):

$\Delta H_{\text{св.}}(\text{H}-\text{Э})$:	560,6 (H-F);	427,6 (H-Cl);	362,0 (H-Br);	295,0 (H-I);	?
r_a :	0,071 (F);	0,098 (Cl);	0,116 (Br);	0,134(I);	0,145(At)

2. Определить длину связи $l_{\text{св.}}(\text{H}-\text{At})$, если известны значения $l_{\text{св.}}(\text{H}-\text{Э})$, нм, (y) для молекул галогеноводородов HЭ:

$l_{\text{св.}}(\text{H}-\text{Э})$:	0,092 (H-F);	0,128 (H-Cl);	0,141 (H-Br);	0,160 (H-I);
---------------------------------------	--------------	---------------	---------------	--------------

в качестве аргумента функции $y = a + bx$ используйте атомные радиусы r_a элементов VIIA-подгруппы (см. задание 1).

3. Определить атомный радиус r_a недавно синтезированного химического элемента с порядковым номером 117, если известны r_a , нм, элементов VII-го периода (y) и элементов VI-го периода (x) Периодической системы элементов Д. И. Менделеева:

0,280 (Fr)	0,229 (Ra)	0,198 (Ac)	0,140 (Bh)	?
0,272 (Cs)	0,224 (Ba)	0,188 (La)	0,137 (Re)	0,145 (At)

4. Определить энтальпию (энергию) связи $\Delta H_{\text{св.}}(\text{H}-\text{Te})$, если известны значения $\Delta H_{\text{св.}}(\text{H}-\text{Э})$, кДж/моль для молекул $\text{H}_2\text{Э}$ (Э – элемент VIA-подгруппы) и HЭ (Э – элемент VIIA-подгруппы):

$\Delta H_{\text{св.}}(\text{H}-\text{Э})$ (y):	423,7 (H-O);	351,0 (H-S);	310,0 (H-Se);	?
$\Delta H_{\text{св.}}(\text{H}-\text{Э})$ (x):	560,6 (H-F);	427,6(H-Cl);	362,0(H-Br);	295,0 (H-I)

5. Определить атомный радиус r_a недавно синтезированного химического элемента с порядковым номером 117, если известны r_a , нм

элементов VIIA-подгруппы (y) и IA-подгруппы (x) Периодической системы элементов Д. И. Менделеева:

0,071 (F); 0,098 (Cl); 0,116 (Br); 0,134(I); 0,145 (At). ?
 0,155 (Li); 0,190(Na); 0,238 (K); 0,254 (Rb); 0,272 (Cs); 0,280 (Fr)

6. Определить энтальпию (энергию) связи $\Delta H_{\text{св}}(\text{Al}-\text{Cl})$, если известны значения $\Delta H_{\text{св}}$, кДж/моль для Al-Г и Be-Г (где Г – атом галогена):

$\Delta H_{\text{св}}(\text{Al}-\text{Г})(y)$: 670 (Al-F); ? 432(Al-Br); 366 (Al-I)
 $\Delta H_{\text{св}}(\text{Be}-\text{Г})(x)$: 575 (Be-F); 385 (Be-Cl); 300 (Be-Br); 220 (Be-I)

7. Определить $\Delta H_{\text{к,р}}$ – энтальпию (энергию) кристаллической решётки фторида натрия NaF, если известны значения $\Delta H_{\text{к,р}}$, кДж/моль для кристаллических фторидов и хлоридов щелочных металлов

$\Delta H_{\text{к,р}}(y)$: 1041,3 ? 826,5 804,8 752,7
 (Li F) (KF) (RbF) (CsF)
 $\Delta H_{\text{к,р}}(x)$: 857,0 785,3 714,7 695,3 669,1
 (LiCl) (NaCl) (KCl) (RbCl) (CsCl)

8. Определить энтальпию (энергию) кристаллической решётки $\Delta H_{\text{к,р}}$ RbBr, если известны значения $\Delta H_{\text{к,р}}$, кДж/моль для кристаллических галогенидов рубидия и калия:

$\Delta H_{\text{к,р}}(y)$: 804,8 (RbF); 695,3 (RbCl); ? 629,7 (RbI)
 $\Delta H_{\text{к,р}}(x)$: 826,5 (KF); 714,7 (KCl); 684,0 (KBr); 647,5 (KI)

9. Определить радиус астатид-иона r_{At^-} , если известны радиусы пар изоэлектронных ионов $r_{ион}$, нм:

$r_{Г^-} (y):$	0,119 (F^-);	0,167 (Cl^-);	0,182 (Br^-);	0,206 (I^-);	?
$r_{Me^+} (x):$	0,116 (Na^+);	0,152 (K^+);	0,166 (Rb^+);	0,181 (Cs^+);	0,194 (Fr^+)

10. Определить $r_{Br^{+7}}$ – радиус атома брома в степени окисления +7, если известны атомные радиусы элементов VIIA-подгруппы $r_{Г}$, нм (x) и радиусы частиц $r_{Э^{+7}}$, нм (y):

0,041 (Cl^{+7});	?	0,067 (I^{+7});	0,076 (At^{+7})
0,098 (Cl);	0,116 (Br);	0,134 (I);	0,145 (At)

11. Определить $C_{p, 298} (NaCl)$ – молярную теплоёмкость кристаллического хлорида натрия при 298,15 К, если известны значения $C_{p, 298}$, Дж/(моль·К) для других кристаллических галогенидов натрия (y) и калия (x):

NaГ:	46,88 (NaF)	?	51,44 (NaBr)	52,26 (NaI)
KГ:	49,35 (KF)	51,32 (KCl)	52,34 (KBr)	52,81 (KI)

12. Определить стандартную энтропию кристаллического астатида лития при 298,15 К $S^{\circ}_{298} (LiAt)$, если известны значения S°_{298} , Дж/(моль·К) кристаллических астатидов (y) и иодидов (x) щелочных металлов:

MeAt:	?	97,487 (NaAt);	111,29 (KAt);	134,31 (CsAt);	146,86 (FrAt)
MeI:	75,312 (LiI);	94,558 (NaI);	105,86 (KI);	123,01 (CsI);	138,49 (FrI)

13. Определить $S^{\circ}_{298} (RbAt)$ – стандартную энтропию кристаллического астатида рубидия при 298,15 К, если известны значения S°_{298} , Дж/(моль·К)

кристаллических астатидов (y) и иодидов (x):

Me At: 97,487(NaAt) 111,29(KAt) ? 134,31(CsAt) 146,86(FrAt)

Me I: 94,558 (NaI) 105,86(KI) 118,41(RbI) 123,01(CsI) 138,49(FrI)

14. Определить стандартную энтальпию испарения $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ этанола, если известны значения $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ (y) и температуры кипения $t_{\text{кип}}$ (x) спиртов:

Спирты:	Этанол	1-пропанол	1-бутанол	1-пентанол
$\Delta H^\circ_{\text{исп}}$, кДж/моль:	?	48,12	52,30	56,94
$t_{\text{кип}}$, °C:	78,4	97,2	117,2	138,0

15. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического карбоната цезия при 298,15 К $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ (Cs_2CO_3), если кристаллические карбонаты щелочных металлов характеризуются следующими значениями $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ (y) и стандартной энергии Гиббса образования $\Delta G^\circ_{\text{обр } 298}$ (x):

Me_2CO_3	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
$\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$, кДж/моль:	-1215,6	-1131,0	-1146,1	-1128,0	?
$\Delta G^\circ_{\text{обр } 298}$, кДж/моль:	-1132,4	-1047,5	-1059,8	-1046,0	-1039,0

16. Определить $S^\circ_{298}(\text{RbBr})$ – стандартную энтропию кристаллического бромида рубидия при 298,15 К, если известны значения S°_{298} , Дж/(моль·К) кристаллических бромидов (y) и иодидов (x) щелочных металлов:

MeBr:	69,873 (LiBr)	86,190 (NaBr)	96,650 (KBr)	?	110,04 (CsBr)	?
MeI:	75,312 (LiI)	94,558 (NaI)	105,86 (KI)	118,41 (RbI)	123,01 (CsI)	138,49 (FrI)

17. Определить S°_{298} (FrBr) – стандартную энтропию кристаллического бромида франция при 298,15 К, используя данные предыдущего задания.

18. Определить $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}298}(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ – стандартную энергию Гиббса образования кристаллического гидроксида бария при 298,15 К, если гидроксиды элементов IIА-подгруппы Периодической системы характеризуются следующими значениями $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}298}$ (y) и стандартной энтальпии образования $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}298}$ (x):

Me(OH) ₂	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
$\Delta G^{\circ}_{\text{обр}298}$, кДж/моль	– 816,5	– 833,7	– 897,1	– 876	?
$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}298}$, кДж/моль	– 905,8	– 924,7	– 985,1	– 965	– 941

19. Определить молярную теплоёмкость кристаллического нитрата стронция при 298,15 К $C_{p,298}$, если нитраты элементов IIА-подгруппы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева характеризуются следующими значениями $C_{p,298}$ (y) и стандартной энтропии S°_{298} (x):

Me(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂
$C_{p,298}$, Дж/(моль·К):	143	149	?	152
S°_{298} , Дж/(моль·К):	167	194	195	213

20. Определить S°_{298} (FrCl) – стандартную энтропию кристаллического хлорида франция при 298,15 К, если известны значения S°_{298} , Дж/(моль·К) кристаллических хлоридов (y) и иодидов (x) щелочных металлов:

MeCl:	56,484 (LiCl)	72,802 (NaCl)	83,262 (KCl)	93,722 (RbCl)	98,742 (CsCl)	?
MeI:	75,312 (LiI)	94,558 (NaI)	105,86 (KI)	118,41 (RbI)	123,01 (CsI)	138,49 (FrI)

21. Определить $C_{p, 298}$ – удельную теплоёмкость водного одномоляльного раствора RbCl при 298,15 К, если $C_{p, 298}$, Дж/(г·К) водных растворов хлоридов других щелочных металлов при $m = 1,000$ моль/1000 г H₂O имеют следующие значения:

3,9748 (LiCl); 3,9108 (NaCl); 3,8196 (KCl); 3,4857 (CsCl)

В качестве аргумента x зависимости $C_{p, 298} = a + bx$ используйте порядковый номер щелочного металла в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

22. Определить плотность ρ моногидрата (100 %-й) серной кислоты при 100 °С, если известны данные о плотности ρ при 0 °С (x) и 100 °С (y)

ω , мас. % H ₂ SO ₄ :	0	20	40	60	80	100
ρ_0 , г/см ³ :	0,9998	1,151	1,316	1,517	1,747	1,852
ρ_{100} , г/см ³ :	0,9584	1,088	1,245	1,434	1,649	?

23. Определить плотность ρ водного раствора хлороводородной кислоты концентрации 38 мас.% при 100 °С, если известны данные о плотности ρ при 0 °С (x) и 100 °С (y):

ω , мас. % HCl:	0	10	20	30	38
ρ_0 , г/см ³ :	0,9998	1,0530	1,1065	1,1604	1,2027
ρ_{100} , г/см ³ :	0,9584	1,009	1,057	1,103	?

24. Определить показатель преломления при 20 °С 1-пентанола n_{20} , если известны значения $n_{20}(y)$ для других спиртов:

n_{20} : 1,3288 (метанол); 1,3611 (этанол); 1,3854 (1-пропанол); 1,3993 (1-бутанол).

В качестве аргумента функции $y = a + bx$ используйте $\lg M$ (M – молекулярная масса спирта).

25. Определить η_{20} – динамическую вязкость 1-пентанола при 20 °С, если известны значения $\eta_{20}(y)$ для других спиртов:

η_{20} , сП: 0,591 (метанол); 1,200 (этанол); 2,256 (1-пропанол); 2,95 (1-бутанол).

В качестве аргумента функции $y = a + bx$ используйте M – молекулярную массу спирта.

26. Определить дипольный момент молекулы 1-пентанола μ , если известны значения $\mu(y)$ для других спиртов:

μ , Д: 1,70 (метанол); 1,69 (этанол); 1,68 (1-пропанол); 1,66 (1-бутанол).

В качестве аргумента функции $y = a + bx$ используйте M^2 (M – молекулярная масса спирта).

27. Определить диэлектрическую проницаемость метанола при 20 °С ϵ_{20} , если известны значения ϵ_{20} для других спиртов:

25,0 (этанол); 20,7 (1-пропанол); 17,6 (1-бутанол).

В качестве функции y используйте $1/\epsilon_{20}$, в качестве аргумента x – M (молекулярную массу спирта).

28. Определить $C_{p,298}$ – удельную теплоёмкость водного раствора KI моляльной концентрации $m = 2,000$, если известны концентрационные зависимости $C_{p,298}(y)$ и удельного объёма $V_{298}(x)$ водных растворов KI:

m , моль/1000 г H ₂ O:	0	0,500	1,000	1,500	2,000
$C_{p,298}$, Дж/(г·К):	4,1794	3,8221	3,5271	3,2815	?
V_{298} , см ³ /г:	0,9970	0,9475	0,9003	0,8597	0,8242

29. Определить C_p – удельную теплоемкость двумоляльного водного раствора LiCl при 298,15 К, если удельная теплоемкость $C_{p,298}$, Дж/(г·К) водных растворов хлоридов щелочных металлов при $m = 1,000$ моль/1000 г H₂O (x) и $m = 2,000$ моль/1000 г H₂O (y) имеет следующие значения:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$m = 1,000$	3,9748	3,9108	3,8196	?	3,4857
$m = 2,000$?	3,7158	3,5363	3,2384	2,9949

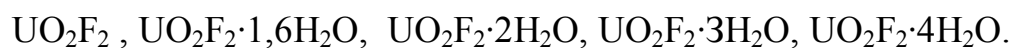
30. Определить удельную теплоёмкость $C_{p,298}$ одномоляльного водного раствора RbCl при 298,15 К, используя приведенные в предыдущем задании 29 значения $C_{p,298}$ водных растворов хлоридов щелочных металлов при $m = 1,000$ моль/1000 г H₂O (y) и $m = 2,000$ моль/1000 г H₂O (x).

6.2. Задания 2-го уровня

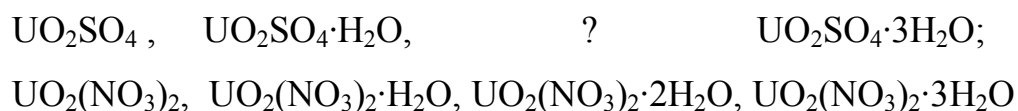
Постройте график линейной зависимости $y = a + bx$. Используя один из методов сравнительного расчёта М. Х. Карапетьянца, определите искомую величину графическим способом и аналитически (методом наименьших квадратов). При отсутствии необходимых для расчёта данных можно использовать справочники термодинамических величин, например, [3].

1. Определить энтальпию образования $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ кристаллического моногидрата фторида уранила, используя энтальпии образования $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ безводной соли и её кристаллогидратов.

Для нахождения искомой величины использовать зависимость энтальпий образования $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ от содержания кристаллизационной воды ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) в следующих кристаллогидратах:



2. Определить $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ – энтальпию образования кристаллического дигидрата сульфата уранила, используя энтальпии образования $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ кристаллических сульфатов и нитратов уранила (безводных солей и их кристаллогидратов):

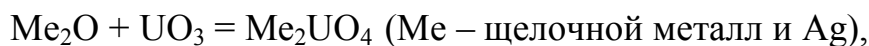


3. Определить изменение энтальпии в реакции образования кристаллического ураната таллия из кристаллических оксидов по реакции:



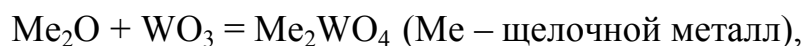
используя аналогичные энтальпии образования кристаллических молибдатов и уранатов щелочных металлов и таллия (I).

4. Определить изменение энтальпии в реакции образования кристаллического ураната серебра из кристаллических оксидов по реакции:



используя аналогичные энтальпии образования кристаллических молибдатов и уранатов щелочных металлов и Ag (I).

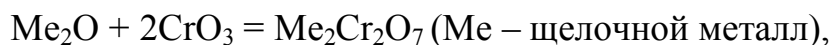
5. Определить изменение энтальпии в реакции образования кристаллического вольфрамата рубидия из кристаллических оксидов по реакции:



используя изменения энтальпии в реакциях образования кристаллических

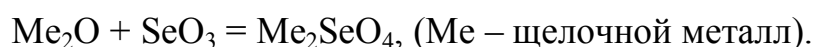
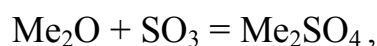
молибдатов и вольфрамов щелочных металлов.

6. Определить изменение энтальпии в реакции образования кристаллического дихромата рубидия из кристаллических оксидов по реакции:



используя аналогичные изменения энтальпии образования кристаллических хроматов Na, K, Rb, Cs и дихроматов Na, K, Cs.

7. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического селената серебра, используя изменения энтальпий образования кристаллических сульфатов и селенатов щелочных металлов из оксидов по реакциям:



8. Определить стандартную энергию Гиббса образования кристаллического теллурата натрия, используя стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования кристаллических солей натрия состава $\text{Me}_2\text{ЭO}_4$ (Э – S, Se, Te, Cr, Mo, W).

9. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического фторида галлия GaF_3 , используя стандартные энтальпии образования кристаллических галогенидов галлия и алюминия.

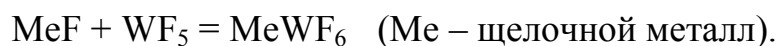
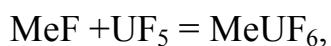
10. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического фторида индия InF_3 , используя стандартные энтальпии образования кристаллических галогенидов индия и алюминия.

11. Определить стандартную энтропию кристаллического полисульфида натрия состава Na_2S_3 , используя зависимость стандартной энтропии

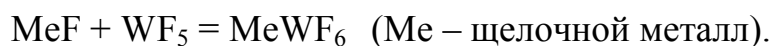
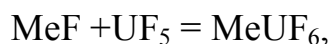
кристаллических Na_2S и полисульфидов (Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4) от количества молей серы в их составе.

12. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического гексагидрата сульфата бериллия и тригидрата сульфата магния, используя стандартные энтальпии образования кристаллогидратов сульфатов бериллия и магния.

13. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического гексафторураната натрия NaUF_6 , используя изменения энтальпии в реакциях типа:



14. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического гексафторураната лития LiUF_6 , используя изменения энтальпии в реакциях типа:



15. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического дихромата рубидия $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, используя стандартные энтальпии образования кристаллических хроматов и дихроматов натрия, калия и цезия.

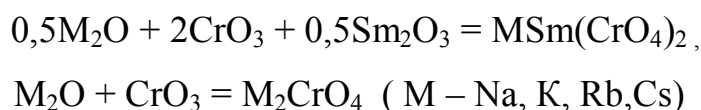
16. Определить стандартную энтропию кристаллического оксида таллия Tl_2O_3 , используя зависимость стандартной энтропии кристаллических оксидов элементов подгруппы алюминия (Al , Ga , In , Tl) от суммы чисел электронных слоёв у атомов, образующих оксид.

17. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического иодида нонаамминолова $[\text{Sn}(\text{NH}_3)_9]\text{I}_2$, используя стандартные энтальпии образования кристаллических бромидов и иодидов аммиакатов олова (II).

18. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического хлорида триамминсвинца $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$, используя стандартные энтальпии образования кристаллических бромидов и хлоридов аммиакатов свинца (II).

19. Определить стандартную энергии Гиббса образования кристаллического оксида европия EuO , используя стандартные энтальпии образования и энергии Гиббса образования кристаллических оксидов щёлочно-земельных металлов, бериллия, магния и европия. Полученную величину сравнить со значением, приведенным в справочнике [3].

20. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического двойного хромата самария и калия $\text{KSm}(\text{CrO}_4)_2$, используя изменения энтальпии в следующих реакциях:



21. Определить стандартную энергию Гиббса образования кристаллического молибдата бериллия, используя стандартные энтальпии образования и энергии Гиббса образования кристаллических молибдатов элементов IIА-подгруппы Периодической системы и марганца (II). Полученную величину сравнить со значением, приведенным в справочнике [3].

22. Определить стандартную энергию Гиббса образования теллуриат-иона в водном растворе, используя стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования ионов состава ЭO_4^{2-} в водном растворе (Э – S, Se, Te, Cr, Mo, W).

23. Определить стандартную энергию Гиббса образования селенат-иона в водном растворе, используя стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования ионов состава ЭO_4^{2-} в водном растворе (Э – S, Se, Te, Cr, Mo, W).

24. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического тетрагидрата хлорида никеля (II), используя стандартные энтальпии

образования кристаллических хлоридов кобальта (II) и никеля (II) (безводных солей и их кристаллогидратов).

25. Определить стандартную энергию Гиббса образования иона бария в водном растворе, используя стандартные энергии Гиббса образования в водном растворе ионов щелочных и щёлочно-земельных металлов. Обратит внимание на особенности свойств ионов лития и бериллия.

26. Определить r_{Fr^+} – радиус иона франция, используя взаимосвязь стандартной энтропии и ионных радиусов щелочных металлов r_{Me^+} (данные для лития не использовать).

6.3. Задания повышенной сложности

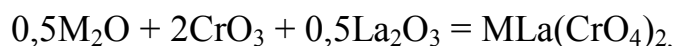
1. Определить при помощи МСР плотность 63 %-й азотной кислоты при 343,15 К на основании данных табл. 2 Приложения. Использовать несколько вариантов расчёта, найти среднее значение плотности ρ .

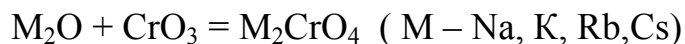
2. Найти $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ н-нонана $\text{C}_9\text{H}_{20(\text{г})}$ и н-декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22(\text{г})}$ при помощи МСР, пользуясь справочными данными [4] о $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$ от метана $\text{CH}_{4(\text{г})}$ до октана $\text{C}_8\text{H}_{18(\text{г})}$ включительно.

3. Найти молярную теплоёмкость кристаллического триоксида молибдена $C_{p,298}$ (MoO_3) при помощи МСР, пользуясь справочными данными [4] о молярной теплоёмкости $C_{p,298}$ кристаллических оксидов элементов IV и V периодов Периодической системы Д. И. Менделеева при 298,15 К.

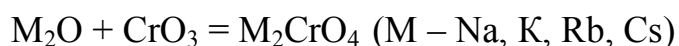
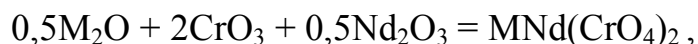
4. Определить плотность водных растворов хлорида франция FrCl при молярных концентрациях $m = 0,5; 1,0$ и $1,5$ моль/кг H_2O и $T = 298,15$ К на основании данных табл. 1 Приложения, используя МСР.

5. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического двойного хромата лантана и калия $\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$, используя МСР и изменения энтальпии в следующих реакциях:

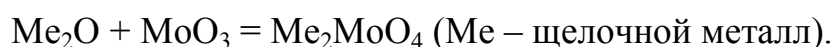
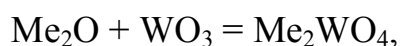




6. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического двойного хромата неодима и калия $KNd(CrO_4)_2$, используя МСР и изменения энтальпии в следующих реакциях:



7. Определить стандартную энтальпию образования кристаллического вольфрамата цезия, используя МСР и изменения энтальпий для реакций образования кристаллических вольфраматов и молибдатов из оксидов:



8. Определить стандартные энтропию и энергию Гиббса образования кристаллического теллурата натрия, используя МСР и стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования кристаллических солей натрия состава $Na_2ЭO_4$ ($Э - S, Se, Te, Cr, Mo, W$).

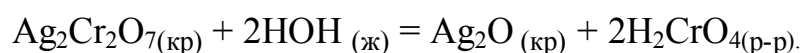
9. Определить стандартные энтропию и энергию Гиббса образования кристаллического молибдата бериллия, используя МСР и стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования кристаллических молибдатов элементов ПА-подгруппы Периодической системы и марганца (II).

10. Рассчитать константу термической диссоциации дихромата лития при 298 К в соответствии с реакцией:



Необходимую величину стандартной энтальпии образования кристаллического дихромата лития найти, используя МСР и стандартные энтальпии образования кристаллических хроматов и дихроматов лития, натрия, калия и цезия. Величину стандартной энтропии кристаллического дихромата лития $S^{\circ}_{298}(\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ найти, используя методику аддитивного расчёта.

11. Определить изменение энтальпии ($T = 298,15 \text{ К}$) при гидролизе дихромата серебра в соответствии с уравнением реакции:



Для расчёта неизвестного значения энтальпии образования кристаллического дихромата серебра использовать МСР и изменения энтальпии при образовании кристаллических хроматов и дихроматов щелочных металлов и серебра из соответствующих оксидов.

Приложение

Таблица 1

Плотность водных растворов хлоридов металлов (г/см^3) IА-подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева при 298,15 К и различных моляльных концентрациях (по данным [5])

m , МОЛЬ КГ H_2O	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	FrCl
0,5	1,0091	1,0172	1,0199	1,0401	1,0596	-
1,0	1,0214	1,0363	1,0415	1,0811	1,1191	-
1,5	1,0315	1,0547	1,0620	-	1,1757	-

Для $m=0$ (чистая вода) $\rho=0,99705 \text{ г/см}^3$.

Таблица 2

**Плотность водных растворов HNO₃ (г/см³) при различных температурах
(по данным [5])**

ω, мас. %	Температура, К			
	273,15	323,15	343,15	373,15
0 (чистая вода)	0,99984	0,98804	0,97777	0,95836
10	1,0606	1,0403	1,0306	1,0083
20	1,1255	1,0968	1,0833	1,0598
30	1,1945	1,1569	1,1403	1,1122
40	1,2649	1,2170	1,1968	1,1638
50	1,3327	1,2745	1,2500	1,2118
60	1,3931	1,3261	-	1,2547
63	1,4091	1,3398	-	1,2661

Таблица 3

**Стандартные энтальпии образования кристаллических уранатов,
хроматов и молибдатов (кДж/моль) при 298,15 К**

Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$
Li ₂ UO ₄	1973,1±1,3	Cs ₂ CrO ₄	1434,8±1,8	NaNd(CrO ₄) ₂	2653,6±8,8
Na ₂ UO ₄	1870,5±3,6	Ag ₂ CrO ₄	733,4±3,4	NaSm(CrO ₄) ₂	2614,5±8,8
K ₂ UO ₄	1895,0±3,5	Hg ₂ CrO ₄	738,0	Li ₂ MoO ₄	1526,0±0,8
Rb ₂ UO ₄	1897,5±3,6	Tl ₂ CrO ₄	959,9	Na ₂ MoO ₄	1473,9±0,4
Cs ₂ UO ₄	1903,6±3,6	Na ₂ Cr ₂ O ₇	1988,6±3,9	K ₂ MoO ₄	1503,5±1,0
Na ₂ U ₂ O ₇	3190,5±3,8	K ₂ Cr ₂ O ₇	2070,9±3,4	Rb ₂ MoO ₄	1498,7±0,6
Cs ₂ U ₂ O ₇	3166,6±7,1	Cs ₂ Cr ₂ O ₇	2098,1±2,9	Cs ₂ MoO ₄	1519,7±0,4
Li ₂ CrO ₄	1398,9±1,9	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1813,5±1,7	Ag ₂ MoO ₄	841,7±4,2
Na ₂ CrO ₄	1348,5±1,9	(NH ₄) ₂ Cr ₃ O ₁₀	586±6	Hg ₂ MoO ₄	906,8
K ₂ CrO ₄	1409,1±1,9	NaLa(CrO ₄) ₂	2680,8±8,8	Tl ₂ MoO ₄	1070,5
Rb ₂ CrO ₄	1414,2±1,9	NaPr(CrO ₄) ₂	2677,5±8,8	MnMoO ₄	1195,6±0,9

Таблица 4

Стандартные энтальпии образования кристаллических сульфатов, селенатов, теллуридов и вольфраматов (кДж/моль) при 298,15 К

Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$
Li ₂ SO ₄	1442,0±0,4	Li ₂ SeO ₄	1130,1	Cs ₂ SeO ₄	1139,8
Na ₂ SO ₄	1391,1±0,4	Na ₂ SeO ₄	1070,1	Li ₂ WO ₄	1609,4
K ₂ SO ₄	1444,1±0,4	K ₂ SeO ₄	1125,1	Na ₂ WO ₄	1552,8
Rb ₂ SO ₄	1442,0±0,9	Rb ₂ SeO ₄	1119,2	K ₂ WO ₄	1585,6
Cs ₂ SO ₄	1449,1±0,5	-	-	-	-

Таблица 5

Стандартные энтальпии образования кристаллических безводных солей и их кристаллогидратов (кДж/моль) при 298,15 К

Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$
UO ₂ SO ₄	1851,7	MgSO ₄ ·H ₂ O	1615,8
UO ₂ SO ₄ ·H ₂ O	2135,9	MgSO ₄ ·2H ₂ O	1906,7
UO ₂ SO ₄ ·2,5H ₂ O	2617,0	MgSO ₄ ·4H ₂ O	2509,1
UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	2756,4	MgSO ₄ ·6H ₂ O	3099,8
UO ₂ SO ₄ ·3,5H ₂ O	2910,9	UO ₂ F ₂	1674,2
UO ₂ (NO ₃) ₂	1352,6	UO ₂ F ₂ ·1,6H ₂ O	2154,4
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O	1670,4	UO ₂ F ₂ ·2H ₂ O	2270,3
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1985,7	UO ₂ F ₂ ·3H ₂ O	2558,3
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	2287,9	UO ₂ F ₂ ·4H ₂ O	2845,4
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	3178,3	NiCl ₂	305,2
BeSO ₄	1205,2	NiCl ₂ ·2H ₂ O	918,5
BeSO ₄ ·H ₂ O	1516,3	NiCl ₂ ·6H ₂ O	2114,1
BeSO ₄ ·2H ₂ O	1823,6	CoCl ₂	311,1
BeSO ₄ ·3H ₂ O	2127,5	CoCl ₂ ·2H ₂ O	920,6
BeSO ₄ ·4H ₂ O	2428,5	CoCl ₂ ·4H ₂ O	1526,0
MgSO ₄	1291,7	CoCl ₂ ·6H ₂ O	2120,8

Таблица 6

Стандартные энтропии некоторых соединений в кристаллическом состоянии (Дж/(моль·К)) при 298,15 К

Соединение	S°_{298}	Соединение	S°_{298}
Na ₂ S	98,2	Tl ₂ O ₃	-
Na ₂ S ₂	117,5	Al ₂ O ₃	51,09
Na ₂ S ₄	167,9	Ga ₂ O ₃	85,3
Na ₂ S ₅	188,9	In ₂ O ₃	108,3
In ₂ S ₃	164,1	-	-

Таблица 7

Стандартные энтальпии образования кристаллических оксидов и гидроксида таллия (кДж/моль) при 298,15 К

Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{\text{обр } 298}$
Li ₂ O	599,9±0,3	CrO ₃	592,3±3,4
Na ₂ O	414,84±0,3	MoO ₃	747,7±0,4
K ₂ O	363,55±4,2	WO ₃	845,5±0,9
Rb ₂ O	340,0±8,4	UO ₃	1227,9±2,1
Cs ₂ O	347,2±1,3	La ₂ O ₃	1800,9±3
Ag ₂ O	31,2	Pr ₂ O ₃	1815,6±4
Tl ₂ O	167,9±7,6	Nd ₂ O ₃	1814,4±2,5
TlOH	234,2	Sm ₂ O ₃	1826,6±3,5

Таблица 8

**Стандартные энтальпии образования и энергии Гиббса
образования кристаллических оксидов и молибдатов двухвалентных
металлов (кДж/моль) при 298,15 К**

Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	$-\Delta G^\circ_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	$-\Delta G^\circ_{\text{обр } 298}$
BeO	611,2	581,8	MnO	385,4	363,6
MgO	603,5	571,2	BeMoO ₄	1376,9	-
CaO	637,2	605,5	MgMoO ₄	1405,4	1300,7
SrO	592,5	561,7	CaMoO ₄	1548,2	1441,2
BaO	549,9	522,1	SrMoO ₄	1566,7	1454,5
RaO	516,4	490,1	BaMoO ₄	1536,3	1430,3
EuO	591,9	-	MnMoO ₄	1195,6	1094,8

Таблица 9

**Стандартные энтальпии образования простых и комплексных галогенидов
металлов в кристаллическом состоянии (кДж/моль) при 298,15 К**

Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$
LiF	616,7	NaWF ₆	2209,8	Pb(NH ₃)Cl ₂	465,1
NaF	574,7	KWF ₆	2223,3	Pb(NH ₃) ₂ Cl ₂	558,3
KF	568,0	RbWF ₆	2234,2	Pb(NH ₃) ₈ Cl ₂	1051,2
RbF	557,6	CsWF ₆	2252,2	Pb(NH ₃)Br ₂	395,5
CsF	555,4	KUF ₆	2716,5	Pb(NH ₃) ₂ Br ₂	489,5
WF ₅	1451,7	RbUF ₆	2726,2	Pb(NH ₃) ₃ Br ₂	576,0
UF ₅	2083,0	CsUF ₆	2744,2	Pb(NH ₃) ₈ Br ₂	987,8
LiWF ₆	2217,8	AlF ₃	1515,5	Sn(NH ₃)Br ₂	388,3
InBr ₃	412,2	AlCl ₃	706,5	Sn(NH ₃) ₂ Br ₂	489,5
InCl ₃	539,0	AlBr ₃	515,1	Sn(NH ₃) ₃ Br ₂	591,5
InJ ₃	235,5	AlJ ₃	309,0	Sn(NH ₃) ₅ Br ₂	767,4
GaCl ₃	526,4	GaBr ₃	387,9	Sn(NH ₃) ₉ Br ₂	1057,9
GaBr ₃	387,9	GaJ ₃	240,1	Sn(NH ₃) ₃ I ₂	458,4
Sn(NH ₃)I ₂	259,0	Sn(NH ₃) ₂ I ₂	360,2	Sn(NH ₃) ₅ I ₂	637,7

Таблица 10

Стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования ионов в водном растворе (кДж/моль) при 298,15 К

Ион	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	$-\Delta G^\circ_{\text{обр } 298}$	Ион	$-\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$	$-\Delta G^\circ_{\text{обр } 298}$
Be ²⁺	378,7	377,0	Li ⁺	279,4	293,3
Mg ²⁺	469,8	458,8	Na ⁺	241,3	262,8
Ca ²⁺	545,0	554,6	K ⁺	253,1	283,4
Sr ²⁺	553,3	565,9	Rb ⁺	251,9	284,6
Ba ²⁺	525,8	–	Cs ⁺	259,0	292,6
Ra ²⁺	531,5	558,3	Fr ⁺	262,4	296,0
SO ₄ ²⁻	913,9	748,1	CrO ₄ ²⁻	884,5	731,7
SeO ₄ ²⁻	602,4	446,0	MoO ₄ ²⁻	1001,2	841,7
TeO ₄ ²⁻	720,0	-	WO ₄ ²⁻	1076,8	934,5

Таблица 11

Радиусы ионов и стандартная энтропия ионов в водном растворе при 298,15 К

Ион	Радиус иона <i>r</i> , нм	$-S^\circ_{298}$, Дж/(моль·К)
Li ⁺	0,068	10,5
Na ⁺	0,097	59,1
K ⁺	0,133	101,2
Rb ⁺	0,147	120,9
Cs ⁺	0,167	132,7
Fr ⁺	-	146,9

Таблицы 3–11 составлены на основе [3].

Образец оформления расчётного задания

Титульный лист

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Кафедра общей и неорганической химии

Расчётное задание

Нахождение физико-химических величин на основе
методов сравнительного расчёта М. Х. Карапетьянца

Студент
группа курс
факультет

Преподаватель

/ учебный год

Основная часть

Задание.

I. Построение графической зависимости (см. раздел 4). Нахождение неизвестной величины методом графической интерполяции (экстраполяции).

II. Нахождение неизвестной величины аналитически методом наименьших квадратов (см. раздел 3).

Выводы.

а) Отметить, какой из 6-ти методов сравнительного расчёта (см. раздел 2) использован в данном задании для нахождения неизвестной величины.

б) Сопоставить значения, полученные графическим методом и аналитически. Какое из них является более точным?

Заключение преподавателя с оценкой.

Литература

1. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М. : Химия, 1968. – 472 с.
2. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств. – М. : Наука, 1965.– 404 с.
3. Термические константы веществ: справочник в 10 вып. / под ред. акад. В. П. Глушко. – М. : ВИНТИ, 1965–1982.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой. – СПб. : «Иван Фёдоров», 2003.– 240 с.
5. Василёв В. А. Расчёт плотности и теплоёмкости водных растворов неорганических веществ / под ред. А. Ф. Воробьёва. – М. : Московский химико-технологический ин-т им. Д. И. Менделеева, 1979. – 48 с.

