

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.

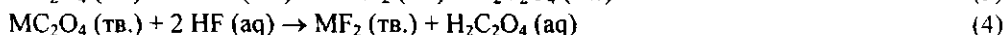
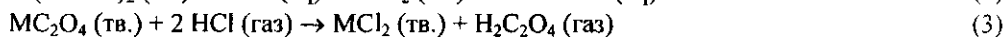
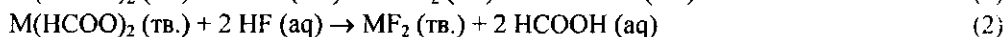
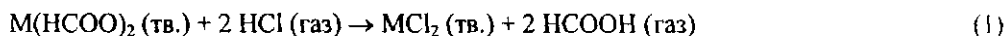
УДК 546.131'161

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