

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

М.Х.Караетьяни

Методы сравнительного расчета физико-химических свойств

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

М. Х. К а р а п е т ь я н ц

Методы сравнительного расчета физико-химических свойств



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1 9 6 5

53+54:004.12+66.02:518

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
член-корр. АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография посвящена одному из способов определения свойств веществ и физико-химических характеристик процессов. В ней изложена система методов сравнительного расчета и показана возможность их применения для вычисления свойств чистых веществ, растворов и характеристик фазовых и химических превращений.

Монография содержит обширный фактический материал. В многочисленных таблицах наряду с данными, иллюстрирующими точность рассматриваемых закономерностей, приведены значения различных свойств многих неизученных веществ, найденные с помощью описываемых методов. Последнее обстоятельство, а также упоминание большого числа зависимостей, которые автор рассматривает как частные примеры методов сравнительного расчета, позволяют пользоваться настоящей монографией и как справочником.

В основу предлагаемой читателю книги положены главным образом статьи автора, а также материал его диссертации¹, циклы лекций, прочитанных в Сычуаньском университете (1959 г.)², в Рангунском университете (1961 г.), в МХТИ им. Д. И. Менделеева (1962 г.), в Гиредмете (1963 г.), в Софийском химико-технологическом институте (1964 г.), и различные доклады.

Монография рассчитана на научных работников, преподавателей вузов, аспирантов и студентов, производственников и проектировщиков, деятельность которых связана с химией и химической технологией, нефтехимией, физикой и теплофизикой, энергетикой, металлургией, геохимией и другими отраслями науки и техники.

При работе над книгой автору в разное время была оказана большая помощь со стороны проф. В. Я. Аносова, проф. К. В. Астахова, чл.-корр. АН СССР Я. И. Герасимова, проф. В. В. Кафарова, проф. К. А. Путилова,

¹ М. Х. Карапетьянц. Исследование в области методов сравнительного расчета физико-химических свойств различных веществ. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 957.

² М. Х. Карапетьянц. Лекции по методам сравнительного расчета (на правах рукописи). Чэнду, Сычуаньский ун-т, 1959 (на кит. яз.).

проф. В. М. Татевского. Они прочитали или всю рукопись, или отдельные ее главы и сделали ценные замечания. Во многом помог при подготовке рукописи к печати доц. В. А. Медведев. Этим лицам автор выражает сердечную благодарность.

Особую признательность автор выражает проф. В. А. Кирееву и доц. М. Л. Карапетянц за постоянную поддержку и помощь при подготовке данной работы.

Автор будет весьма признателен читателям за указание недостатков книги и за рекомендации, направленные на ее улучшение. Он отдает себе отчет в том, что настоящая монография, будучи первой попыткой систематического изложения методов сравнительного расчета, не может быть свободна от самых разнообразных недостатков и упущений. Все замечания будут приняты со вниманием и благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

1

С каждым днем все большее число веществ входит в круг интересов исследователей, инженеров и проектировщиков. Непрерывно растет и многообразие условий проведения различных процессов в лабораториях и на предприятиях.

Однако число изученных веществ резко отстает от числа известных и используемых, и это отставание непрерывно увеличивается. Количество известных «в настоящее время химических индивидов. . . вероятно превышает 500 000, . . . причем многие из них обладают весьма ценными в практическом отношении свойствами» писали 17 лет назад В. Я. Аносов и С. А. Погодин [1]. В настоящее время мы знаем о существовании примерно 100 000 неорганических и 3 500 000 органических соединений. А ведь число хорошо изученных веществ вряд ли доходит до 100. Действительно, к единственному веществу — H_2O , почти все свойства которого известны в широком интервале температур и давлений, можно присоединить еще два-три десятка веществ (немногие углеводороды, CO_2 , NH_3 , некоторые фреоны и несколько других соединений), подавляющее большинство свойств которых исследовано довольно полно.

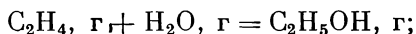
Достаточно познакомиться с современной справочной литературой, чтобы убедиться в том, что мы иногда не знаем даже основных свойств веществ, принадлежащих к наиболее изученным классам соединений. Так, например, в справочнике Р. Д. Оболенцева [2], в котором собраны фундаментальные свойства 1323 важнейших углеводородов (температуры кипения и плавления, показатель преломления, плотность, теплота испарения и т. д.), читатель найдет 15 876 мест для заполнения значениями соответствующих свойств. Однако 11 525 мест пустует. При этом, например, для 318 ароматических углеводородов указано всего 1350 значений свойств, т. е. из 12-ти возможных (на каждое вещество) только 4. Некоторые свойства практически не известны; так, из 406 цикланов только для 7 найдены критические температуры и давления. Все это отражает объективное положение дел и отнюдь не является характеристикой полноты указанного справочника; подобная картина наблюдается и в других сводках.

Еще более скуден фонд данных по свойствам классов органических соединений; не лучше обстоит дело и с неорганическими веществами. Таким образом, можно со всей определенностью сказать, что данные, накопленные многими поколениями исследователей, в целом совершенно недостаточны.

Отсутствие надежных, а нередко и вообще каких-либо значений свойств веществ является серьезным тормозом в развитии науки и техники. Научно-исследовательские институты, лаборатории, проектные организации,

вузы и предприятия химической, нефтеперерабатывающей, топливной, металлургической и многих других отраслей промышленности, не располагая значениями тех или иных свойств различных веществ, подчас лишены возможности ставить и решать многочисленные и разнообразные задачи. Весьма ограничена и возможность систематизации имеющегося материала, его критического анализа и научной обработки; ограничена вследствие этого и возможность теоретических обобщений.

Следует также иметь в виду, что многие из известных в литературе значений свойств являются приближенными, а некоторые — даже весьма ориентировочными. Это плохо не только само по себе, не только в связи с тем, что непрерывно повышаются требования к точности измерений и к чистоте материалов, но и потому, что отдельные свойства связаны между собой, т. е. образуют с и с т е м у значений. Поэтому нередко небольшая ошибка в значениях одного из свойств служит источником большой погрешности в значениях других. Так известно, например, что расчет тепловых эффектов взаимодействия органических соединений по их теплотам сгорания может привести к существенным ошибкам, так как нередко он сводится к вычислению небольшой разности больших величин, и поэтому незначительная неточность в какой-либо составляющей может привести к огромной относительной погрешности в искомой величине. Вот колоритный пример, иллюстрирующий это положение: расхождение в значениях теплоты сгорания этена на 1% при $T = 600^\circ\text{K}$ приводит к 17-кратной ошибке в величине константы равновесия реакции



при $T = 300^\circ\text{K}$ она становится 300-кратной. Поэтому мы долгое время не располагали достаточно надежными величинами по расчету равновесия реакции гидратации этена.

Часто весьма разноречивы данные по свойствам различных веществ, что обусловлено многими причинами и в первую очередь недостаточной чистотой изучаемого препарата. Так, для теплоты образования ΔH пятиоксииниобия в литературе приводится 11 значений: от $-442,8$ до $-473,2$ ккал/моль; температура кипения теллура оценивается разными исследователями в пределах от 943 до 1087°C . И это отнюдь не самые яркие примеры. Часто оценить действительное значение свойства невозможно из-за трудности количественного учета влияния различных факторов. Во всяком случае нельзя судить об истинном значении только по величине вероятной ошибки (так, большинство значений $\Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ было рекомендовано с точностью ~ 1 ккал, что на порядок меньше расхождения в данных различных авторов).

2

Из всего изложенного выше очевидно, что накопление новых данных по свойствам веществ (а также уточнение существующих данных) является весьма насущной задачей.

Это может быть осуществлено тремя способами: путем постановки опыта, посредством расчета по теоретическим уравнениям и с помощью различных приближенных закономерностей.

Эксперимент приводит непосредственно к искомым результатам. Вместе с тем он требует надежной методики и наличия достаточно чистых препаратов; кроме того, он сопряжен с большой затратой квалифицированного труда, времени и материальных средств, да и не всегда осуществим.

Теоретический расчет, хотя в принципе и может дать безукоризненно точные результаты, однако также не всегда возможен. Во-первых, не для всех свойств и не для всех веществ взаимосвязь между различными свойствами облечена в форму теоретических уравнений. Достаточно указать,

например, что нам не известно уравнение состояния вещества. Во-вторых, если теоретические зависимости и известны, то очень часто их применение упирается в существенное затруднение — отсутствие или недостоверность значений тех свойств, которые наряду с рассчитываемым свойством входят в эти зависимости. Последнее во многих случаях означает невозможность доведения анализа конкретной задачи до нахождения достаточно надежного (а подчас и вообще какого-либо) численного значения искомой величины. В качестве примера сошлемся на фундаментальное термодинамическое соотношение — уравнение Клапейрона — Клаузиуса $\partial P / \partial T = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}$. Его применение для вычисления одной из важнейших характеристик жидкости — температурной зависимости давления ее насыщенного пара P во всем интервале сосуществования кипящей жидкости и насыщенного пара в настоящее время ограничено единичными веществами из-за скудости и неточности данных по изменению теплоты парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ и скачка объемов при парообразовании $\Delta V_{\text{пар}}$ с температурой T .

Вот почему существенное значение приобретает третья возможность — получение новых данных по свойствам веществ путем применения различных закономерностей. Не случайно, например, зависимость $P = f(T)$ для подавляющего большинства жидкостей найдена не по уравнению Клапейрона — Клаузиуса, а с помощью многочисленных (их более 200) приближенных закономерностей (см., например, [3]). Кроме того, наличие эмпирических и полуэмпирических зависимостей во многих случаях позволяет решать задачи, связанные с большими экспериментальными трудностями, обусловленными невысокой точностью измерения данного свойства, трудностью очистки объектов исследования, их нестойкостью, токсичностью, агрессивностью и т. д. вплоть до невозможности осуществить эксперимент. Не приходится говорить о свойствах веществ при таких температурах и давлениях, когда экспериментирование особенно затруднено или, например, о свойствах неустойчивых частиц (в частности, радикалов).

Приближенные соотношения имеют не только практическое значение. Их применение, приводящее к расширению фонда данных по свойствам различных веществ, дает возможность выявить новые закономерности. Анализ последних и их обобщение в свою очередь способствуют развитию теории, позволяя глубже проникнуть в строение вещества, в сущность химических превращений.

Применение приближенных методов расчета особенно плодотворно в тех случаях, когда они, во-первых, достаточно общие, т. е. применимы к разнообразным свойствам различных веществ; во-вторых, надежные, т. е. позволяют с удовлетворительной для практических целей точностью оценить ту или иную величину; в-третьих, достаточно простые и их применение не требует большой затраты времени.

Следует подчеркнуть, что все сказанное выше не означает, конечно, предпочтительности применения закономерностей опыту или теоретическому расчету; все три пути «равноправны» и не заменяют друг друга. Важно, чтобы исследователь учитывал все возможности и сознательно выбирал оптимальный для данных условий метод или различные сочетания этих методов.

3

Различные приближенные уравнения и методы расчета можно объединить в несколько групп.

Часть из них представляет собой интерполяционные уравнения, константы которых определяются на основании опытных данных. В большинстве случаев в этих уравнениях рассматриваемое свойство выражено как степенная функция переменного параметра. К числу последних, например,

относятся широко распространенные уравнения для расчета температурной зависимости теплоемкости, энтальпии и некоторых других свойств. Укажем, что одними из наиболее простых и точных формул для описания различных свойств веществ являются соотношения типа уравнения Антуана [4].

Сравнительно небольшую группу образуют методы вычисления, основанные на принципе аддитивности. Эти методы рекомендованы, в частности, для расчета ряда свойств органических соединений. Наряду с уравнениями, в которых рассматриваемое свойство определяется путем суммирования слагаемых, каждое из которых приписывается атому или группе атомов, в последнее время рекомендованы методы, в которых численные значения этих инкрементов зависят не только от природы частей молекулы, но и от их структуры. Это позволяет получить более точные результаты. К числу таких методов относится метод расчета, разработанный В. М. Татевским [5]. Он основан на учете природы данного типа связи атомов в молекуле соединения и влияния на него атомов, непосредственно связанных с данными атомами (подтип связи). Каждому типу и подтипу связи приписывается определенный вклад в значение рассматриваемого свойства G (он определяется из экспериментальных данных) и расчет величины G сводится к суммированию этих вкладов. Применение этого метода позволило Татевскому и его сотрудникам найти ряд свойств парафиновых углеводородов (молярный объем и плотность, рефракцию, теплоты испарения, образования и сгорания, изобарный потенциал образования, точки кипения, давления пара, магнитную восприимчивость). Указанный метод в настоящее время распространяют и на другие классы органических соединений, для которых удалось найти значения отдельных свойств; по мере накопления надежных опытных данных методом Татевского удастся охватить новые классы веществ.

Третью группу составляют методы, основанные на принципе соответственных состояний. Учение о соответственных состояниях, его развитие и применение являются ярким примером продуктивности обращения к приближенным закономерностям.

Сравнительная физика, возникающая на основе этого учения в 90-х годах прошлого столетия, служила главным образом для проверки многочисленных следствий, вытекающих из этого учения, и для связи между наблюдаемыми отклонениями от этих следствий и свойствами изучаемых веществ. Конец XIX и первая четверть XX в. ознаменовались ослаблением интереса исследователей к учению о соответственных состояниях. Вновь пробудился интерес к нему в последние десятилетия. Необходимость располагать хотя бы приближенными значениями свойств разнообразных веществ при высоких давлениях и прежде всего сжатых газов (в особенности углеводородов) опять заставила обратиться к учению о соответственных состояниях. Был предложен целый ряд приближенных методов расчета, многие из которых для удобства были облечены в графическую форму. Учение о соответственных состояниях находит широкое применение для расчета свойств газов под давлением (как чистых, так и смесей), в частности для введения соответствующих поправок на неидеальность газа в связи с пересчетом к стандартному состоянию; для описания свойств жидкостей, в особенности для свойств на кривой равновесия жидкость — пар и т. д. Применению принципа соответственных состояний посвящено несколько сот работ ¹.

В последние годы были предложены видоизменения учения о соответственных состояниях, позволившие за счет введения дополнительного параметра повысить точность результатов вычисления примерно на один порядок.

¹ Сводку исследований в этой области см. в работе [6].

Настоящая монография посвящена одному из расчетных путей оценки свойств различных веществ — методам сравнительного расчета.

Каждая из первых шести глав содержит описание одного из методов сравнительного расчета. В них дан обзор ранее описанных закономерностей, являющихся частными случаями этих методов расчета, и описывается ряд новых соотношений. При этом широко использован большой экспериментальный материал, почерпнутый в основном из исследований последних лет. В каждой главе данный метод сравнительного расчета рассматривается на отдельных примерах последовательно для свойств чистых веществ и растворов, для характеристик физических процессов (фазовые превращения в одно- и многокомпонентных системах) и химических реакций. Седьмая глава посвящена обоснованию методов сравнительного расчета. В восьмой главе рассматривается и иллюстрируется на ряде примеров переход от одного к нескольким сопоставлениям и возможность совместного использования различных методов сравнительного расчета. В девятой и десятой главах более подробно изложены отдельные примеры применения методов сравнительного расчета, в том числе в областях, в которых они вплоть до последнего времени почти не использовались. В одиннадцатой главе изложено сочетание методов сравнительного расчета с некоторыми другими методами. Двенадцатая глава содержит описание сравнительного расчета в полярных координатах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 В. Я. А н о с о в, С. А. П о г о д и н. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
2. Р. Д. О б о л е н ц е в. Физические константы углеводородов жидких топлив и масел. Изд. 2. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953.
3. М. Х. К а р а п е т ь я н ц, Ч э н Г у а н г-ю е. Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1961.
4. М. Х. К а р а п е т ь я н ц. Ж. физ. хим., 37, 1885 (1963).
5. В. М. Т а т е в с к и й, В. А. Б е н д е р с к и й, С. С. Я р о в о й. Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1960.
6. М. Х. К а р а п е т ь я н ц. Исследование в области методов сравнительного расчета физико-химических свойств различных веществ. Дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957.

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ДАННОГО СВОЙСТВА В ДВУХ РЯДАХ ВЕЩЕСТВ

ВВЕДЕНИЕ

1

В основе первого метода сравнительного расчета лежит приближенное соотношение

$$G_{II} = A_1 G_I + B_1, \quad (I,1)$$

в котором при данных условиях сопоставляются значения G_I и G_{II} свойства G в I и II рядах сходных веществ [1, 2]. Сопоставление осуществляется как в обычных, так и в функциональных шкалах (в частности, логарифмических); в качестве G может быть взято как одно свойство, так и комплекс свойств.

Вид соотношения (I, 1) свидетельствует о том, что для расчета по нему необходимо знать свойства G всех членов изученного ряда и двух членов изучаемого ряда.

В дальнейшем для удобства и единообразия во всех случаях изученным будем считать I ряд и называть его *стандартным*.

Вероятно, наиболее типичными группами родственных соединений, охватывающих к тому же большинство возможных вариантов, следует считать ряды веществ, в каждом из которых одна часть молекулы (например, атом, ион или радикал) будет одинаковой, а другая — переменная часть — будет химическим аналогом. Если иметь в виду неорганические соединения, то к таким совокупностям веществ относятся, например, ряды соединений с данным «катионом» и меняющимся по подгруппе периодической системы элементов Д. И. Менделеева «анионом». Примером подобных рядов могут служить SrX_2 и BaX_2 , где $X = Cl, Br, J; ZnMeO_4$ и $CdMeO_4$ ($Me = Cr, Mo, W$). Возможны и другие группы веществ с одним и тем же «анионом» и переменным «катионом» (например, $MeCl$ и $MeBr$, где $Me = K, Rb, Cs$, или MeS и $MeSe$, где $Me = Ca, Sr, Ba$). В качестве других примеров I и II рядов неорганических веществ укажем на соединения, переменная часть молекул которых отличается лишь массой. К объектам подобного рода относятся комплексные соединения, в частности кристалло-сольваты (например, $CaCl_2 \cdot nH_2O$ и $MgCl_2 \cdot nH_2O$, где $n = 1, 2, 4, 6$) или аммиакаты (в частности, $LiCl \cdot nNH_3$ и $LiBr \cdot nNH_3$, где $n = 1, 2, 3$).

К группам сходных органических веществ относятся два гомологических ряда (например, n -алкилциклопентаны и n -алкилциклогексаны)¹. К сходным веществам принадлежат и органические соединения, состоящие из

¹ Здесь и в дальнейшем, под гомологическим рядом подразумевается изоструктурный ряд органических соединений, каждый последующий член которого может быть получен из предыдущего усложнением его состава на группу CH_2 в алкильном радикале.

данного радикала и атомов — электронных аналогов (например, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{X}$ и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$).

Следует подчеркнуть, что объектами изучения могут служить не только индивидуальные вещества, но и химические системы, т. е. в качестве G можно рассматривать как свойства веществ (например, их критическую температуру), так и характеристики различных процессов (например, тепловые

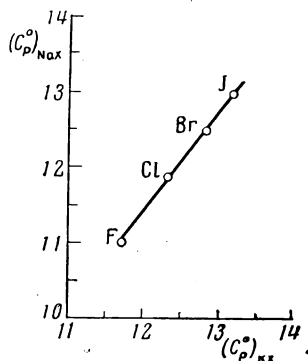


Рис. 1. Взаимосвязь между стандартными изобарными теплоемкостями C_p^0 (кал/град·моль) галогенидов калия и натрия при 25° С [3]

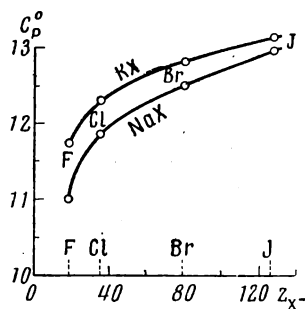


Рис. 2. Зависимость стандартной изобарной теплоемкости C_p^0 (кал/град·моль) галогенидов калия и натрия при 25° С [3] от порядкового номера z_{X} - галогена

эффекты в родственных реакциях, причем под последними подразумеваются реакции взаимодействия между сходными веществами).

Примером (I, 1) служит приближенное уравнение

$$(C_p^0)_{\text{NaX}} = 1,44(C_p^0)_{\text{KX}} - 5,92, \quad (\text{I}, 2)$$

в котором сравниваются молярные изобарные теплоемкости галогенидов калия и натрия при 25° С, причем $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ (рис. 1¹).

Таблица 1

Сопоставление опытных [3] значений изобарной теплоемкости C_p^0 (кал/град·моль) галогенидов натрия при 25° С с вычисленными по уравнению (I, 2)

Соединение	$C_p^0 P_{298}$		$\Delta_{\text{опытн.} - \text{вычисл.}}$
	по [3]	вычислено	
NaF	11,0	10,97	0,03
NaCl	11,88	11,81	0,07
NaBr	12,5	12,54	—0,04
NaJ	13,0	13,03	—0,03

Как видно из табл. 1, средняя погрешность расчета по (I, 2) равна 0,04 кал/град·моль.

В соответствии со сказанным на стр. 10 в каждом из рассматриваемых рядов веществ меняется лишь одна и та же часть молекулы, причем

¹ Ссылки на источники данных, по которым строился этот и последующие чертежи, как правило, приведены в подписках. Номер ссылки соответствует библиографии той главы, в которой находится данный чертеж.

таким образом, что вновь вводимый атом (или группа атомов) аналогичен заменяемой части. Переменными частями могут быть электронные аналоги, сходные группы атомов, родственные радикалы, различное количество одинаковых частиц и т. д. Поэтому можно ожидать, что в таком ряду веществ данное свойство меняется закономерно, причем будет справедлива зависимость

$$G = f(g), \quad (I,3)$$

в которой g — некоторая характеристика неодинаковых (но аналогичных) частей молекул ряда. Будем называть g *параметром вещества*. Им может быть порядковый номер элемента, радиус соответствующих атомов или ионов и т. д. Так теплоемкость в ряду KX или NaX ($X = F, Cl, Br, J$) можно рассматривать как однозначную функцию порядкового номера галогена z_X (рис. 2).

Допустим, что с достаточной для практической цели точностью зависимость (I, 3) можно выразить следующим двухпараметрическим уравнением

$$G = a + b\varphi(g), \quad (I,4)$$

где a и b — постоянные, значения которых определяются видом той части молекулы, которая одинакова для всех веществ ряда, а характер функции φ зависит от природы переменной части молекулы, выбранного параметра вещества и от природы свойства G . Уравнению (I, 4) можно придать также следующий вид:

$$\Delta G = b\Delta\varphi(g), \quad (I,5)$$

где индекс Δ относится к двум (например, следующим друг за другом) членам ряда, первый множитель правой части характеризует неизменную часть молекулы, а второй — ее переменную часть. Так, для сходных веществ AB_1, AB_2, AB_3 и т. д. уравнения (I,4) и (I,5) имеют вид

$$G_{AB_i} = a_A + b_A \cdot \varphi(g_{B_i}) \quad (I,6)$$

или

$$\Delta G_{AB_i} = b_A \cdot \Delta\varphi(g_{B_i}). \quad (I,7)$$

Представим теперь, что наряду с изменением свойства G в одном ряду рассматривается его изменение в другом ряду сходных веществ, причем оба ряда сформированы по одному и тому же признаку — переменные части молекул в них одинаковы, а постоянные являются аналогами (примеры подобных рядов приводились выше). Допустим, что изменение G в каждой паре таких рядов будет описываться уравнением (I,4), причем для обоих рядов характер функциональной зависимости одинаков, т. е.

$$G_I = a_I + b_I\varphi(g) \quad (I,8)$$

$$G_{II} = a_{II} + b_{II}\varphi(g). \quad (I,9)$$

Другими словами, функциональная шкала, приводящая к выпрямлению G_I -зависимости, приведет к выпрямлению и G_{II} -зависимости. Так, $\varphi(z)$ на рис. 3, построенная таким образом, чтобы точки для $(C_P)_{KX}$ легли на прямую, дает прямую и для $(C_P)_{NaX}$. Следовательно, подобие в ходе кривых $C_P = f(z)$ для NaX и KX привело к их выпрямлению в одинаковых функциональных шкалах, что и обусловило справедливость уравнения (I, 2). Действительно, исключив из (I, 8) и (I, 9) $\varphi(g)$, т. е. сравнивая

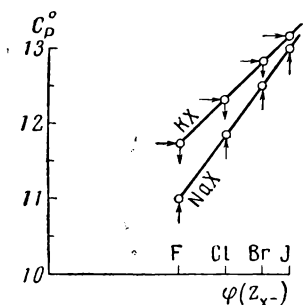


Рис. 3. Зависимость стандартной изобарной теплоемкости C_P° (кал/град·моль) галогенидов калия и натрия при 25°C [3] от порядкового номера z_X галогена (в функциональной шкале)

значения G в рядах I и II сходных веществ при одинаковом значении g , характеризующем меняющуюся часть молекулы¹, получим

$$G_{II} = \frac{b_{II}}{b_I} G_I + a_{II} - \frac{a_I b_{II}}{b_I}, \quad (I, 10)$$

что совпадает с (I, 1).

Очевидно, полученный результат — при справедливости (I, 4) — не зависит от того, сравниваются ли ряды веществ A_1B_i и A_2B_i или A_iB_1 и A_iB_2 .

Хотя во всех уравнениях мы писали G , но не исключено, что под G следует иногда подразумевать некоторую функцию от G , т. е. (I, 4) окажется справедливым при условии, что в левой части этого соотношения будет не G , а, например, $\lg G$ или G^{-1} и т. д. Тогда и во всех последующих уравнениях вместо G следует ввести $\psi(G)$; в подобных случаях и в соотношении (I, 1) значения G должны сопоставляться в соответствующих функциональных шкалах. Все это справедливо также в тех случаях, когда под G подразумевается характеристика процесса или комплекс свойств.

2

Преимущества того или иного аргумента в (I, 3) (значения z , например, в отличие от радиуса иона r безошибочны и не зависят от валентного состояния элемента) не имеет смысла обсуждать не потому, что некоторые из них связаны между собой, а по той причине, что из окончательного соотношения, т. е. из (I, 1), аргумент g выпадает. А это значит, что мотивируя справедливость соотношения (I, 1), нет необходимости обращаться к какому-либо конкретному параметру вещества (например, к z), а можно ограничиться лишь изложенным выше, тем более, что вид аргумента в функциональной связи (I, 3) не зависит от того, по какому принципу сформированы сопоставляемые ряды соединений. Иными словами, факт справедливости соотношения (I, 1) не зависит от того, на каком расстоянии расположены точки на первоначальном графике $G = f(g)$. Оно может быть каким угодно, в частности произвольным: в сопоставление вводятся величины, значения которых отложены на о с и о р д и н а т ах графиков, соответствующих уравнению (I, 3).

Но если линейное расположение точек обусловлено только одним — родственностью сопоставленных рядов, т. е. не связано с тем, является ли G в данных рядах той или иной функцией того или иного параметра g , то характер (дискретность) расположения точек при заданной последовательности веществ в рядах определяется именно видом зависимости (I, 3). Поэтому обосновать соблюдение соотношения (I, 1) для данного случая можно только той конкретной зависимостью (I, 3), которая по точности результатов совпадает с (I, 1).

Хотя речь идет о том, что в характере расположения точек на $G_{II} - G_I$ -прямой проявляется та $G - g$ -зависимость, которая справедлива для рассматриваемых рядов веществ в данных условиях сопоставления, и тем самым подразумевается, что соотношение (I, 1) будет столь же точным, что и лежащее в ее основе зависимости (I, 3), однако необходимо иметь в виду следующие два обстоятельства.

1) Соотношение (I, 1) в принципе является приближенным. Действительно, во-первых, на результаты вычисления по (I, 1) накладывается погрешность в значениях свойств стандартного ряда (G_I); это может привести к существенным ошибкам, особенно в тех случаях, когда в пределах

¹ Разумеется, если в одном из сопоставляемых рядов пропущен какой-нибудь член (какие-нибудь члены), то соответствующий им член (члены) должен быть исключен из рассмотрения в другом ряду.

данного ряда изменение G от соединения к соединению соизмеримо с погрешностью в значениях G . Во-вторых, если G является не свойством вещества, а характеристикой процесса (например, его тепловым эффектом), то ошибка может возрасти, так как в этих случаях на достоверность результатов будет влиять различие в свойствах как продуктов реакции, так и исходных веществ. В-третьих, на точности результатов скажется и ряд факторов, количественный учет совокупного влияния которых обычно представляется весьма затруднительным. К ним относятся: возможное различие в типе структуры, в модификации, в поляризуемости, в характере связи, в степени дисперсности и компактности вещества. Эти и другие факторы приводят к уменьшению подобия сопоставляемых рядов, а поэтому к уменьшению точности расчета по (I, 1). Влияние этих и других причин уменьшения подобия в свойствах зависит и от природы рассматриваемого свойства, и от вида ряда, и от условий сопоставления. Чем меньшим числом признаков будут отличаться сопоставляемые ряды веществ, тем, при прочих равных условиях, более точным окажется соотношение (I, 1).

Если погрешность экспериментальных данных является постоянно действующим источником ошибок и в первом приближении можно считать, что она имеет примерно одинаковое значение для различных свойств и различных классов соединений, то этого нельзя сказать о других источниках неточности. Действительно, вторая причина для органических соединений, особенно при группировке их в гомологические ряды, в общем случае менее ощутима, чем для неорганических соединений (сравните, например, ряды RCl и RBr , где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \dots$, с рядами MeCl и MeBr , где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Fr}$).

Что касается третьей причины, то ее влияние во многом определяется агрегатным состоянием веществ; в рядах жидких и, тем более, газообразных соединений влияние этого источника погрешности в общем случае сказывается меньше, чем для кристаллических соединений.

При оценке точности расчета по (I, 1) следует, наконец, иметь в виду отличие первых членов ряда сходных веществ от всех последующих: первые гомологи в гомологических рядах органических соединений (например, этен в ряду 1-алкенов), неорганические соединения, содержащие элементы второго периода (например, NaF в ряду NaX или BeCl_2 в ряду MeCl_2 и т. д.).

2) Хотя соотношение (I, 1) соблюдается лишь при условии двухпараметричности G — g -связей, однако, если не ограничиваться требованием высокой точности (I, 4), можно значительно расширить рамки применения основного соотношения. Так, если, например, (I, 3) в явном виде выражается уравнениями

$$G_{\text{I}} = a_{\text{I}} + b_{\text{I}}g + c_{\text{I}}g^2 \quad (\text{I},11)$$

и

$$G_{\text{II}} = a_{\text{II}} + b_{\text{II}}g + c_{\text{II}}g^2, \quad (\text{I},12)$$

то, переписав их в виде

$$G_{\text{I}} = a_{\text{I}} + b_{\text{I}} \left(g + \frac{c_{\text{I}}}{b_{\text{I}}} g^2 \right) \quad (\text{I},13)$$

и

$$G_{\text{II}} = a_{\text{II}} + b_{\text{II}} \left(g + \frac{c_{\text{II}}}{b_{\text{II}}} g^2 \right), \quad (\text{I},14)$$

убеждаемся в том, что условием соблюдения (I, 1) является равенство

$$\frac{c_{\text{I}}}{b_{\text{I}}} = \frac{c_{\text{II}}}{b_{\text{II}}}. \quad (\text{I},15)$$

Но даже если последнее будет не абсолютно точным, $f_{\text{I}}(\text{I}, 1)$ может дать приемлемый для практических целей результат.

С другой стороны, в некоторых случаях для расширения возможности сопоставления и повышения точности мыслим и некоторый отход от изложенных соображений за счет незначительного усложнения условий. Так, для уменьшения погрешности расчета возможен переход от уравнения

$$\lg G_{II} = A_1 \lg G_I + B_1, \quad (I, 16)$$

являющегося одним из вариантов соотношения (I, 1), к

$$\lg G_{II} = A_1 \lg G_I + B_1 + C_1 \lg^2 G_I, \quad (I, 17)$$

в котором коэффициент C_1 очень мал. Подобные усложнения нередко позволяют учесть и влияние различных факторов, о которых шла речь выше.

В соответствии с тем, что соотношение (I, 1) своим происхождением обязано подобию двух рядов веществ, оно с той или иной точностью применимо к самым различным параметрам состояния и процессов и к самым разнообразным классам соединений.

Перейдем теперь к обзору различных закономерностей вида (I, 1).

ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Макросвойства

Вероятно, одной из первых по времени закономерностей, которую можно рассматривать как пример соотношения (I, 1), является линейная связь между объемами в двух рядах родственных веществ, установленная Фаянсом, Гриммом [4] и Бильтцем [5, 6]. Эти исследователи нашли, что молярные объемы галогенидов металлов V_{MeX} и галогенидов калия V_{KX} связаны уравнением

$$V_{MeX} = A_1 V_{KX} + B_1 \quad (I, 18)$$

(см. также [7, 8, 9])¹. Многочисленные работы Бильтца с соавторами (см., например, [10—12]), а также некоторых других исследователей [13, 14], связанные с рассмотрением закономерностей в объемах неорганических веществ, в том числе с уравнением (I, 18), были обобщены в монографии [15], в которой приведен обширный экспериментальный материал (см. также [16]). Монография Бильтца [15] — единственная в мировой литературе фундаментальная работа, в которой отведено значительное место сравнительному расчету (объемов) при температуре абсолютного нуля. В ней основное внимание уделено неорганическим веществам (органическим соединениям отведено лишь 10 страниц). При этом на обширном фактическом материале рассмотрены различные случаи (прямые параллельные, линии расположены с возрастающим наклоном, почти сливаются, линии криволинейны). Уравнение вида (I, 3) распространено также на галогениды и органические галогенпроизводные (см., например, [17]). Уравнение вида (I, 8) для $G = V$ ($A_1 = 1,012$; $B_1 = 6,40$) было использовано Н. М. Селивановой и автором [18] для расчета молярных объемов неизученных селенатов; в качестве стандартного ряда выбраны сульфаты; результаты вычисления приведены в табл. 2.

¹ Обозначения коэффициентов в уравнениях, являющихся частными выражениями соотношения (I, 1), здесь и далее приняты такими же, как и в (I, 1), т. е. A_1 и B_1 . То же относится к другим методам сравнительного расчета: везде нижние индексы будут соответствовать номеру метода.

Т а б л и ц а 2

Результаты вычисления значений молярных объемов V ($\text{см}^3/\text{моль}$) и удельных весов d ($\text{г}/\text{см}^3$) некоторых селенатов, найденных в работе [18] *

Вещество	V	d^{**}	Вещество	V	d^{**}
$\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3$	145,7	3,31	$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3$	176,5	4,01
$\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	431,2	1,87	$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	274,8	2,24
$\text{Bi}_2(\text{SeO}_4)_3$	115,0	7,36	$\text{MgSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	153,2	1,92
CdSeO_4	50,9	5,06	MnSeO_4	53,0	3,74
$\text{CdSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66,3	4,12	$\text{MnSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	63,1	3,24
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	266,5	3,20	$\text{MnSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	112,3	2,48
CoSeO_4	51,2	4,00	$\text{Mn}_2(\text{SeO}_4)_3$	148,5	3,63
$\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62,7	3,54	$\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	275,8	3,13
$\text{CoSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98,5	2,78	$\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98,5	2,78
$\text{CoSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	149,8	2,19	$\text{NiSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	149,7	2,19
$\text{Cr}_2(\text{SeO}_4)_3$	149,5	3,57	$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3$	172,5	4,12
$\text{Cr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	441,0	1,94	$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	272,5	3,10
$\text{Dy}_2(\text{SeO}_4)_3$	187,3	4,03	$\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$	166,7	4,03
$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3$	189,0	4,04	$\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$	197,5	3,07
$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	257,7	3,60	$\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	269,7	3,24
FeSeO_4	51,5	3,86	$\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	259,9	2,88
$\text{FeSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62,7	3,46	$\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3$	187,0	4,15
$\text{FeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	103,5	2,62	$\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	256,5	3,54
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3$	148,7	3,64	ZnSeO_4	49,5	4,20
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	281,1	2,81	$\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	61,5	3,68
HgSeO_4	50,8	6,78	$\text{ZnSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	153,4	2,18
$\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3$	170,1	3,87			

* Здесь и в дальнейшем таблицы с заголовком «Результаты вычисления...» содержат только приближенные значения соответствующих свойств, найденные с помощью методов сравнительного расчета.

** При 18—20° С.

Ряд зависимостей вида (I, 1) описал Ли. Он показал, что молярные объемы галогенидов щелочных металлов как в кристаллическом, так и в жидком состоянии являются линейной функцией объема анионов как вычисленных по радиусам Л. Полинга, так и найденных из объемов их растворов [19]. Из этих зависимостей был получен ряд производных соотношений [20]. Аналогичные зависимости найдены для рефракции [21]; в частности, было показано, что молярные рефракции одного ряда галогенидов щелочных металлов можно выразить как линейную функцию рефракций в другом ряду, имеющем общий катион или общий анион.

Линейные зависимости вида (I, 1) для молярных рефракций газообразных и жидких неорганических соединений были рассмотрены в работе [22]. С помощью этих зависимостей были определены рефракции ряда неизученных веществ (табл. 3).

Авторы этой работы отмечают, что линейная зависимость между рефракциями не зависит от типа связи; поэтому нет необходимости вводить условные системы «атомных», «ионных» и тому подобных рефракций или же инкрементов рефракций. Это достоинство сравнительного метода расчета, разумеется, распространяется не только на рефракцию.

Возможность применения (I, 1) для ряда свойств показана на графиках, приведенных в [23].

Таблица 3

Результаты вычисления значений молярных рефракций $R(\text{см}^3)$ некоторых неорганических соединений [22]

Вещество	R	Вещество	R	Вещество	R
AlF_3	7,4	CJ_4	54,9	HgF_2	12,2
BJ_3	44,8	GeBr_4	43,0	SiJ_4	60,5
CBr_4	36,8	GeJ_4	63,8	SnF_4	12,0

В [24, 25] указывалось на возможность применения уравнения

$$S_{\text{II}} = A_1 S_{\text{I}} + B_1 \quad (\text{I}, 19)$$

для приближенного расчета энтропий неорганических и органических соединений. С помощью этого уравнения были вычислены значения стандартных энтропий неизученных соединений (табл. 4). Оно было использовано в ряде работ [26, 27, 28, 29, 30 и др.].

Таблица 4

Результаты вычисления значений стандартной энтропии S°_{298} (э. е.) некоторых соединений

Соединение	S°_{298}	Соединение	S°_{298}	Соединение	S°_{298}
AgF	19,8 [24]	Cu_2SeO_4	38,6 [27]	NbJ_5	82,0 [28]
BaSe	23,0 [25]	FeSeO_4	17,4 [27]	NiSeO_4	18,8 [27]
BeCl_2	26,1 [25]	HgSeO_4	24,0 [27]	RaSeO_4	25,8 [27]
BeF_2	10,7 [25]	Hg_2SeO_4	44,2 [27]	Rb_2SeO_4	41,4 [27]
BeSO_4	20,0 [25]	K_2SeO_4	36,4 [27]	SrCO_3	22,7 ** [24]
BeSe	9,5 [25]	Li_2SeO_4	16,6 [27]	SrF_2	19,5 [25]
BeSeO_4	9,5 [27]	MgSO_4	22,8 * [25]	SrSe	19,1 [25]
BeSiO_3	12,9 [25]	MgSe	12,7 [25]	TaBr_5	73,0 [28]
Be_2TiO_4	17,8 [25]	MgSeO_4	10,0 [27]	TaCl_5	59,4 [28]
Ca_2TiO_4	31,0 [25]	MnSeO_4	16,5 [27]	TaF_5	40,6 [28]
CdSeO_4	25,0 [27]	Na_2SeO_4	28,0 [27]	TaJ_5	82,0 [28]
CoSeO_4	16,8 [27]	NbBr_3	73,0 [28]	ZnSeO_4	20,6 [27]
Cs_2SeO_4	45,8 [27]	NbCl_5	58,6 [28]	1,2,3-Триметилбензол, ж	64,0 [25]
CuSeO_4	16,6 [27]	NbF_5	38,8 [28]		

* Это значение представляется более вероятным, чем рекомендуемые в справочниках $21,9$ [3] и $20,0 \pm 2$ [31].

** Это значение представляется более вероятным, чем рекомендуемые в справочниках $23,2$ [3] и $23,2 \pm 0,4$ [31].

К перечисленным выше примерам применения соотношения (I, 1) к макросвойствам индивидуальных веществ можно было бы прибавить многие другие. Некоторые из них приводятся ниже.

На рис. 4—7 показаны примеры соотношения (I, 1) для некоторых органических соединений. По расположению точек непосредственно видно, что скорость ультразвука (рис. 4) и показатель преломления (рис. 5) не являются аддитивными свойствами; с увеличением молекулярного веса в гомологическом ряду их рост затухает. Хорошее совпадение точек с прямой на рис. 6, по-видимому, является результатом того, что в пределах каждого ряда соединения отличаются в основном одним признаком — строением (см., например, [35]). Наоборот, не очень высокая точность линейной зависимости, представленной на рис. 7, связана с неодинаковой

природой радикалов. Однако это не мешает дать ориентировочную оценку дипольным моментам некоторых β -замещенных нафталина (по известным значениям μ_α), а не ограничиваться только констатацией того, что $\mu_\beta > \mu_\alpha$ [35]. Возможность применения (I, 1) для расчета дипольных моментов (и поляризуемости) в рядах сходных веществ была рассмотрена в работе [36]. Для каждого из этих свойств число примеров легко умножить.

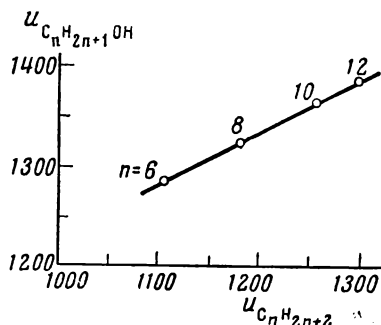


Рис. 4. Взаимосвязь между скоростью распространения ультразвука u (м/сек) в n -алканах и n -спиртах при 30°C [32]

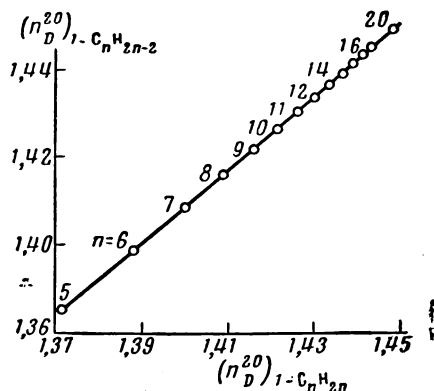


Рис. 5. Взаимосвязь между показателями преломления n_D^{20} 1-алкенов и 1-алкинов [33]

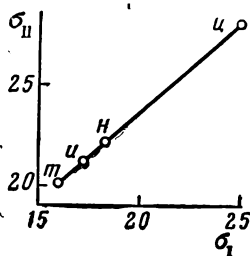


Рис. 6. Взаимосвязь между поверхностным натяжением σ (дин/см²) C_6H_{14} (I) и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ (II) при 20°C [32]

m — третичный; u — изо; n — нормальный; u — цикло (C_6H_{12} , $\text{C}_6\text{H}_9\text{NH}_2$)

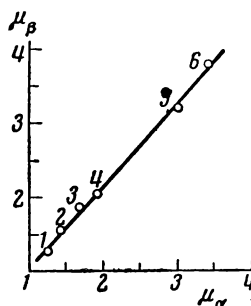


Рис. 7. Взаимосвязь между дипольными моментами μ_α и μ_β -замещенных нафталина [34]

Замещающие группы: 1 — OCH_3 ; 2 — OH ; 3 — OCH_2CH_3 ; 4 — COOCH_3 ; 5 — COCH_3 ; 6 — NHCOCH_3

Так, данные, найденные в работе [37], посвященной изучению рефракции некоторых мышьякорганических соединений, хорошо воспроизводятся соотношением (I, 1), в котором $G = n_D^{20}$ (или R) и сопоставляются ряды $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{As}$ и $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_3\text{As}$ ($n = 2 \div 8$). С помощью (I, 1), на основании данных, рекомендованных в [38], можно описать взаимосвязь между значениями поверхностного натяжения металлов (в точке плавления), например подгрупп Li и Be.

На рис. 8—10 приведены примеры применения соотношения (I, 1) для некоторых неорганических объектов. Интересно сопоставить расположение точек и на этих прямых, сравнив его с расположением точек на прямой рис. 1. Их несовпадение непосредственно свидетельствует о различии в зависимости G (соответственно C_P , σ , α и R) от g (например, от z). Во всех

случаях наблюдается некоторое выпадение точек для F. Это свидетельствует о том, что подобие $G - g$ -зависимостей уменьшается при переходе к F, что можно связать с особенностью атома фтора (небольшой размер, наличие двухэлектронного экрана).

Некоторое отклонение первого члена ряда (в частности, и первого гомолога в гомологическом ряду) проявляется в той или иной степени в большинстве случаев.

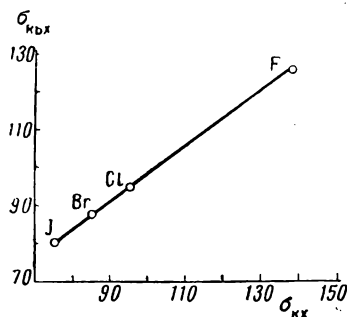


Рис. 8. Взаимосвязь между поверхностным натяжением σ (дин/см²) расплавленных галогенидов калия и рубидия [32]

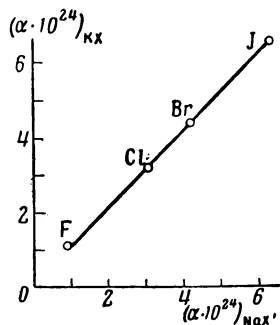


Рис. 9. Взаимосвязь между коэффициентами объемного расширения α (град⁻¹) галогенидов натрия и калия [39]

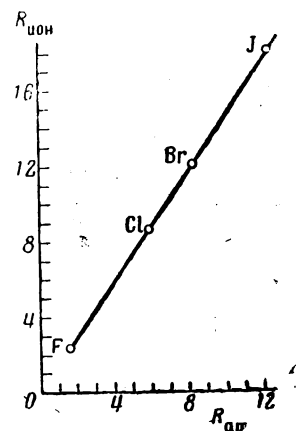


Рис. 10. Взаимосвязь между рефракцией R (см³) атомов и ионов галогенов [40]

Так, сравнивая значения рефракции R_D для связей Э—Br и Э—J (Э = C, Si, Ge, Sn), по данным Фогеля [41], мы убедились бы, что точка для углерода лежит несколько в стороне от прямой¹.

В подобного рода отклонениях мы убедимся в дальнейшем на многих примерах (см., однако, главу VIII).

Рис. 8 представляет дополнительный интерес, так как он соответствует случаю, когда кривые $G_I = f(g)$ и $G_{II} = f(g)$ пересекаются, т. е. знак ΔG меняется. Действительно, если $\sigma_{KF} > \sigma_{RbF}$, то $\sigma_{KJ} < \sigma_{RbJ}$.

В качестве примеров можно было бы привести и многие другие, в частности взаимосвязь между плотностями (например, n -алканов и 1-алкенов), коэффициентами объемного расширения (например, C_2H_5X и C_4H_9X , где $X = Cl, Br, J$), коэффициентами изотермической сжимаемости (например, $MeBr$ и MeJ , где $Me = Na, K, Rb$) по данным [42], парахорами (например, $CH_2(OR)_2$ и $CH_3CH(OR)_2$, где $R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$; см. [43]), коэффициентами a уравнения ван-дер-Ваальса (например, для $RCOOH$ и ROH , где $R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$), магнитной восприимчивостью (например, для галогенидов натрия и калия по данным [44]), коэффициентами теплопроводности, вязкостью, коэффициентами диффузии и т. д.

МИКРОСВОЙСТВА

В качестве примера применения соотношения (I, 1) к расчету микросвойств укажем зависимость

$$a_{II} = A_1 a_I + B_1, \quad (I, 20)$$

¹ Интерполяцией по графику $(R_D)_{Э-J} = f(R_D)_{Э-Br}$ можно найти неизвестную величину $(R_D)_{Si-J}$; она оказывается равной примерно 16,05 см³.

в которой сопоставляются значения периодов элементарной ячейки в двух рядах изоструктурных кристаллических веществ [45]. Несколько примеров показано на рис. 11. Линии на нем расположены в порядке, продиктованном удобством¹.

Можно было бы привести и некоторые другие примеры, подтверждающие возможность применения уравнения (I, 20). Так, оно хорошо воспроизводит результаты, найденные в [47] и [48].

Использование закономерного изменения свойств, отражаемого периодической системой, для расчета межатомных расстояний (в кристаллах), в отличие от оценки многих других свойств, ограничено тем, что в преде-

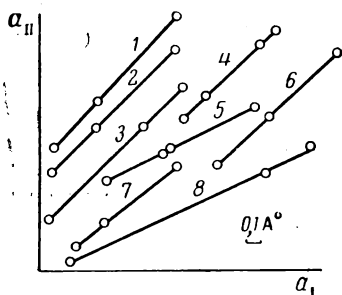


Рис. 11. Взаимосвязь между периодами элементарных ячеек a (Å) для двух рядов сходных веществ [46]

1 — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ и $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$); 2 — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ и $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$); 3 — MeSH и MeSeH ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$); 4 — PrX и CeX ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$); 5 — MeClO_4 (кубич.) и MeClO_4 (ромбич.) ($\text{Me} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$); 6 — RuX_2 и OsX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); 7 — AlX и GaX ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$); 8 — CuX и AgX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Для 1, 2, 4, 6 и 7 значения a — периоды элементарной ячейки кубической сингонии

галогенидов элементов подгруппы лития, например, можно рекомендовать ряд уравнений, в том числе

$$a_{\text{KX}} = 0,9284a_{\text{NaX}} - 1,052 \quad (\text{I}, 21)$$

и

$$a_{\text{MeBr}} = 0,9655a_{\text{MeCl}} + 0,5257. \quad (\text{I}, 22)$$

Здесь $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$. Аналогичные уравнения справедливы для изоструктурных халькогенидов тех же металлов и для изоструктурных халькогенидов подгруппы бериллия. Вычисленные по этим уравнениям значения $a_{\text{Rb}_2\text{Se}}$ и $a_{\text{Rb}_2\text{Te}}$ окажутся близкими к действительным лишь при условии, что эти соединения будут структурноподобными остальным; рассчитанные значения a_{BeO} и a_{MgTe} не совпадут с действительными ввиду различия в их структуре.

С помощью уравнения типа (I, 20) можно описать и взаимосвязь между ионными радиусами в кристаллах, например $r_{\text{K}^{2+}}$ и $r_{\text{K}^{+}}$ (в рядах $\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ или $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nb}, \text{Tb}$ по данным [49]), параметрами элементарных ячеек, например, ряда шпинелей по данным [50], или KPH_2 и RbPH_2 (по [51]).

¹ Вещества, к которым относятся точки, указаны в подрисунковой подписи (слева направо).

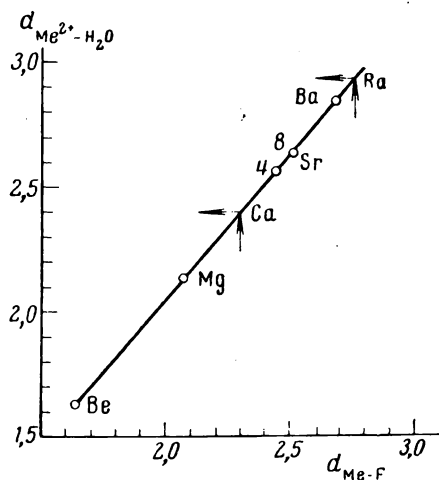


Рис. 12. Взаимосвязь межатомных расстояний d (Å) в кристаллических фторидах и расстояний вода — ион в кристаллогидратах различных солей (цифрами обозначены координационные числа) [52]

лах ряда сходных веществ нередко происходит переход от одной структуры к другой. Однако возможность сопоставления не исключена и в этом случае. Действительно, на основании сводки [46] для изоструктурных

В качестве примера применения (I, 1) к микросвойствам укажем уравнение

$$d_{\text{Me}^{n+}-\text{H}_2\text{O}} = A_1 d_{\text{Me}^{n+}-\text{F}} + B_1, \quad (\text{I}, 23)$$

в котором сопоставлены значения расстояний $\text{Me}-\text{F}$ в кристаллических фторидах с расстоянием ион—вода в кристаллогидратах [52]. Это уравнение должно приводить к удовлетворительным результатам, так как ион фтора изоэлектронен молекуле воды. С помощью уравнения (I, 23) С. И. Дракин нашел приближенные значения $d_{\text{Rb}^{+}-\text{H}_2\text{O}}$, $d_{\text{Cs}^{+}-\text{H}_2\text{O}}$, $d_{\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}}$ и $d_{\text{Ra}^{2+}-\text{H}_2\text{O}}$ [52], отсутствовавшие в литературе (рис. 12).

Более широкие возможности и большую точность должно дать применение метода сравнительного расчета межатомных расстояний d в молекулах газов, так как в этом случае влияние структурных различий невелико (см., например, [53]).

Данные по межатомным расстояниям газообразных веществ не очень обширны (см., например, [54—62]). Кроме того, хотя погрешность в ряде случаев незначительна (зачастую порядка 0,01 Å и меньше), однако нередко она велика; следует иметь в виду и противоречивость результатов различных авторов, а также экспериментальные трудности (в частности, разложение веществ при нагревании). Но даже на этом сравнительно ограниченном и подчас противоречивом материале легко показать продуктивность применения сравнительного расчета, сопоставляя в соответствии с идеей этого метода ряды сходных веществ. Это видно на примере уравнений

$$d_{\text{Me}-\text{Br}} = 1,01 d_{\text{Me}-\text{Cl}} + 0,13 \quad (\text{I}, 24)$$

и

$$d_{\text{Zn}-\text{X}} = 0,98 d_{\text{Cd}-\text{X}} - 0,12, \quad (\text{I}, 25)$$

описывающих взаимосвязь межатомных расстояний металл — галоген в бромидах и хлоридах подгруппы бериллия (рис. 13) и в галогенидах кадмия и цинка (последние — по данным [60—62]).

Эти уравнения являются примерами приближенной зависимости

$$d_{\text{II}} = A_1 d_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{I}, 26)$$

которая, в свою очередь, представляет частный пример соотношения (I, 1). Эта зависимость была использована для расчета межатомных расстояний в молекулах газообразных галогенидов щелочных металлов [63]; в частности, было рекомендовано уравнение

$$d_{\text{Me}-\text{J}} = 1,0604 d_{\text{Me}-\text{Br}} + 0,0575, \quad (\text{I}, 27)$$

где $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Fr}$.

В этой же работе для расчета $d_{\text{Fr}-\text{X}}$ методом экстраполяции использовалось уравнение

$$d_{\text{Me}^{+}-\text{X}} = A_1 d_{\text{Me}^{+}-\text{X}} + B_1, \quad (\text{I}, 28)$$

в котором сравнивались межатомные расстояния галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Как видно из рис. 14, результаты расчета по уравнению (I, 28) лежат в пределах погрешности значений $d_{\text{Me}^{+}-\text{X}}$. (Последние отмечены вертикальными отрезками. Во избежание загромождения чертежа на нем нанесены прямые только для фторидов и иодидов.) Хотя полученные таким образом величины являются приближенными,—

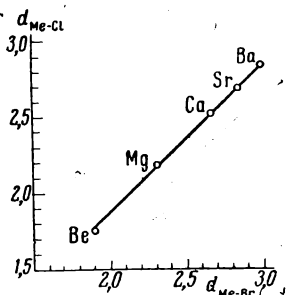


Рис. 13. Взаимосвязь межатомных расстояний $d(\text{Å})$ в газообразных бромидах и хлоридах элементов подгруппы бериллия [55—59]

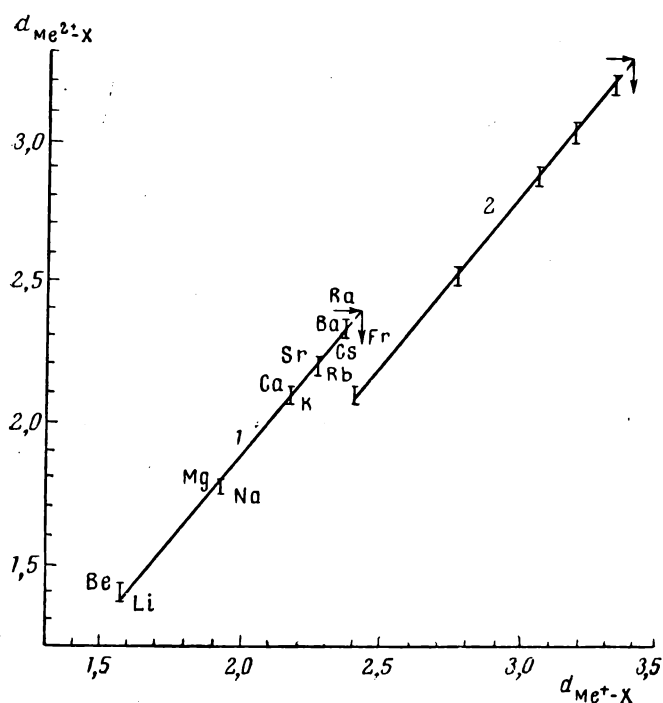


Рис. 14. Взаимосвязь межатомных расстояний d (Å) в газообразных галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов [55—59, 64]

1 — фториды; 2 — иодиды (для тех же Me, что и на прямой 1)

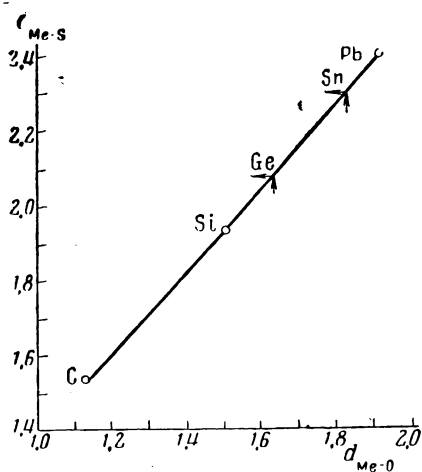


Рис. 15. Взаимосвязь межатомных расстояний d (Å) в газообразных оксидах и сульфидах элементов четвертой группы [54]

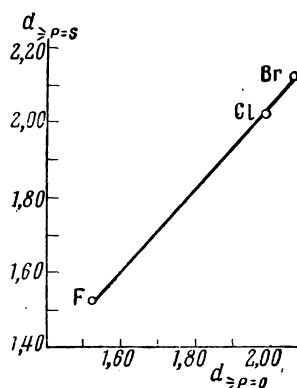


Рис. 16. Взаимосвязь межатомных расстояний >P-O и >P-S в газообразных соединениях типа POX_3 и PSX_3 [52]

сказывается и неточность значений $d_{\text{Me}^{++}-\text{X}}$, и погрешность расчета по (I, 28), и ошибка в принятых значениях $d_{\text{Ra}-\text{X}}$, — однако они близки к рекомендованным в [65] ($\Delta_{\text{ср}} < 0,02 \text{ \AA}$). В [66] и [67] были описаны уравнения, в которых сопоставлены длины связей между атомами в различных группах для органических соединений.

Можно было бы привести и другие примеры применения первого метода сравнительного расчета для вычисления межатомных расстояний в газообразных молекулах, например, при сопоставлении $d_{\text{H}-\text{X}}$ и $d_{\text{X}-\text{X}}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), $d_{\text{In}-\text{X}}$ и $d_{\text{Ga}-\text{X}}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) (см. также [68]). Хорошо укладываются на прямую и значения $d_{\text{Na}-\text{X}}$ и $d_{\text{K}-\text{X}}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{At}$), рекомендованные в [69].

Здесь уместно отметить, что в ряде случаев зависимость r_{MeX} от z_{X} для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ линейна [70]; но для фтора линейность нарушится (что объясняется резким изменением эффективного заряда галогена при переходе от J , Br , Cl и F). Обращение же к (I, 20) дает линейное соотношение, так как отклонение F для сходных Me будет подобным.

Рис. 15 иллюстрирует использование уравнения (I, 26) для определения отсутствующих в литературе данных путем интерполяции (из него находим $d_{\text{Ge}-\text{S}} = 2,09 \text{ \AA}$ и $d_{\text{Sn}-\text{S}} = 2,30 \text{ \AA}$).

На рис. 16 показано еще одно сопоставление, отвечающее соотношению (I, 26).

Воспользовавшись уравнением (I, 26) и недавно опубликованной сводкой [71], В. П. Спиридонов и В. М. Татевский [72] оценили значения d для 112 межатомных расстояний, для которых опытные данные отсутствуют (см. также [36]). В работе [72] сопоставление производилось как по группам, так и по периодам периодической системы элементов. Из графиков, приведенных в этой работе, видно, что точки ложатся на прямые очень хорошо; несколько в стороне оказываются точки для первых членов рядов (например, при сравнении значений межатомных расстояний гидридов II и III рядов точка для $\text{LiH} - \text{NaH}$). Результаты их вычислений представлены в табл. 5; в нее же внесены результаты некоторых других работ. Эти же авторы предсказали значения d для 18 химических связей разных типов в многоатомных молекулах.

На рис. 17 приведено два примера сопоставления с учетом кратности связи.

Пример смешанного сопоставления — межатомных расстояний кристаллических и газообразных соединений — показан на рис. 18¹. Хорошие результаты обусловлены изоструктурностью кристаллических фторидов. Найденная с помощью этого графика величина $d_{\text{Ra}-\text{X}}$ была использована для оценки значений $d_{\text{Fr}-\text{F}}$ (см. рис. 14).

Укажем также на ряд закономерностей, большая часть которых могла бы быть перенесена в раздел настоящей главы, посвященный химическим изменениям.

Найденная Бернштейном [74, 75] закономерность для частот колебаний, которой в общем случае можно придать вид

$$\nu_{\text{II}} = A_1 \nu_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{I}, 29)$$

также относится к типу описываемых (в работе [75] сопоставлялись ряды $\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{Br}_n$ и $\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{Cl}_n$, где $n = 4, 3, 2, 1, 0$). Она подтверждается и зависимостью, показанной на рис. 19. Метод сравнительного расчета использован в работе [77] для вычисления частот колебаний и других молекулярных постоянных двухатомных молекул щелочных галогенидов (см. также [78]).

В работах [79], [80], [81] и [82] осуществлены сопоставления, которые тоже связаны с зависимостью (I, 28) (см. и [83]).

¹ Этот пример можно рассматривать также как пример второго метода (см. стр. 76 и 118).

Т а б л и ц а 5

Результаты вычисления значений меядерных расстояний $d(\text{Å})$ [72]

Молекула	d	Молекула	d	Молекула	d
AlJ	2,55	GeF	1,66	SbN	1,87
AlPo	2,50	GeN	2,72	SbO	1,70
AlS	2,05	GeS	2,09 *	SbP	2,15
AlSe	2,20	GeSe	2,25	SbPo	2,90
AlTe	2,41	GeTe	2,47	SbS	2,28
As ₂	2,08	GePo	2,25	SbSe	2,47
AsBi	2,32	KAt	3,2 **	SbTe	2,98
AsC	1,70	LaBr	2,96	ScBr	2,66
AsH	1,52	LaCl	2,80	ScCl	2,50
AsN	1,64	LaF	2,17	ScF	1,96
AsO	1,56	LaH	2,17	ScH	1,93
AsS	2,07	LaJ	3,15	ScJ	2,88
AsSb	2,24	LaO	1,81	ScO	1,69
AsSe	2,24	LaPo	2,77	ScPo	2,62
AsP	2,00	LaS	2,28	ScS	2,13
AsPo	2,61	LaSe	2,44	ScSe	2,29
AsTe	2,51	LaTe	2,68	ScTe	2,53
BJ	2,15	LiAt	2,6 **	SeO	1,60
BPo	2,07	NPo	1,89	SePo	2,50
BSe	1,76	NSe	1,63	SeTe	2,42
BTe	1,98	NTe	1,83	SiBr	2,22 *
BaF	2,22	NaAt	2,8 **	SiPo	2,37
BaH	2,17 *	PPo	2,42	SiSe	2,08
Bi ₂	2,50	PSe	2,08	SiTe	2,29
BiC	1,98	PTe	2,33	Sn ₂	2,75 *
BiN	1,94	PbBr	2,58 *	SnBr	2,50 *
BiO	1,76	PbJ	2,77 *	SnN	1,94
BiP	2,22	PbN	2,01	SnPo	2,79
BiPo	2,98	PbPo	2,90	SnS	2,30 *
BIS	2,36	PbSe	2,56	SnSe	2,45
BiSb	2,45	PbTe	2,81	SnTe	2,70
BiSe	2,56	Po ₂	2,89	SrF	2,13
BiTe	2,87	PoO	1,80	TePo	2,78
BrJ	2,48	RaBr ***	3,1 *	TeO	1,74
CPo	1,96	RaCl ***	2,92 *	YBr	2,80
CTe	1,88	RaH	2,35 *	YCl	2,65
CsAt	3,4 **	RaJ ***	3,3 *	YF	2,08
FJ	1,88	RbAt	3,3 **	YH	2,09
FrAt	3,6 **	SPo	2,33	YJ	3,01
FrBr	3,15 **	SSe	2,04	YO	1,79
FrCl	2,98 **	STe	2,24	YPo	2,72
FrF	2,41 **	Sb ₂	2,39	YS	2,25
FrJ	2,39 **	SbC	1,90	YSe	2,40
GeBr	2,27 *	SbH	1,74	YTe	2,63
				ZrF	1,98

* Значения d , найденные в работе [45].** Значения d , найденные в работе [63].*** Значения d для RaCl (2,92), RaBr (3,1) и RaJ (3,3), найденные в [73], оказались в хорошем согласии с рекомендованными в [45].

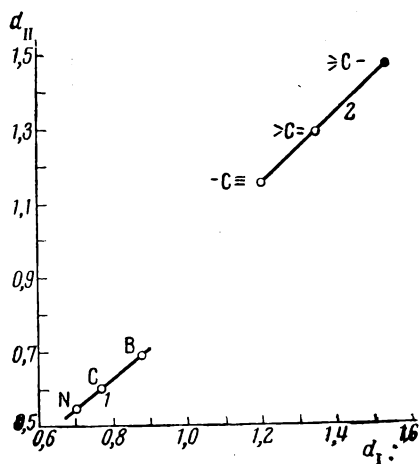


Рис. 17. Взаимосвязь ковалентных радиусов $d(\text{Å})$ в газообразных соединениях [54]
1 — одинарные и тройные связи; 2 — C—C- и C—N-связи

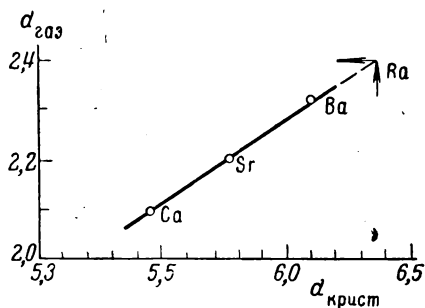


Рис. 18. Взаимосвязь межатомных расстояний $d(\text{Å})$ Me—F в кристаллических и газообразных фторидах некоторых элементов подгруппы бериллия [47]

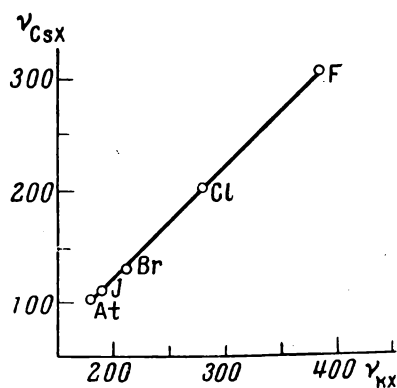


Рис. 19. Взаимосвязь между частотами колебаний ν (см⁻¹) молекул газообразных галогенидов калия и цезия [76]

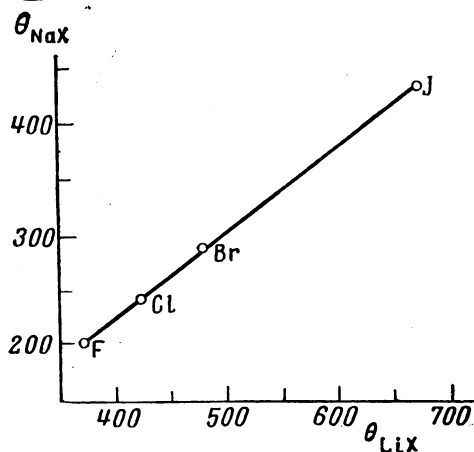


Рис. 20. Взаимосвязь между характеристическими температурами θ (°K) галогенидов лития и натрия [85]

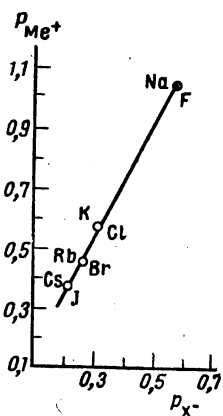


Рис. 21. Взаимосвязь между поляризующей силой некоторых анионов и катионов по данным, рекомендованным Гольдшмидтом

Найденные в [84] значения силовых постоянных также можно сопоставить, используя уравнение типа (I, 1).

Кроме того, можно рекомендовать уравнение

$$\Theta_{II} = A_1 \Theta_I + B_1, \quad (I, 30)$$

в котором сравниваются характеристические температуры в двух рядах сходных веществ (см. рис. 20).

Приведем еще один пример. Для расчета поляризующей силы ионов можно воспользоваться уравнением

$$p_{\Theta II} = A_1 p_{\Theta I} + B_1, \quad (I, 31)$$

в котором p — поляризующая сила в газообразных молекулах по Гольдшмидту. Как видно из рис. 21, для получения удовлетворительных результатов сопоставляемая пара ионов должна быть изоэлектронной.

В заключение приведем еще два примера. В работе [86], посвященной закономерностям в спектрах протонного магнитного резонанса трехзамещенных силанов, исследовано влияние природы заместителей R_1 и R_2 на химические сдвиги τ протонов метильной и этильной групп силанов типа $(CH_3)R_1R_2SiH$ и $(C_2H_5)R_1R_2SiH$. В результате была установлена линейная зависимость между τ_{CH_3} ($\tau_{C_2H_5}$) и химическим сдвигом τ_H^0 протонов, непосредственно присоединенных к атому кремния.

Удовлетворяют соотношению (I, 1) и данные, найденные в работе [87] при изучении ядерного магнитного резонанса некоторых метилпроизводных элементов IV группы [например, в рядах $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$ — $(CH_3)_nSnCl_{4-n}$, где $n = 4, 3, 2, 1$].

РАСТВОРЫ

Рассмотрим несколько примеров применения соотношения (I, 1) к свойствам растворов¹.

Различные закономерности можно разделить на две группы. В одну из них можно объединить уравнения, в которых сравниваются значения данного свойства нескольких сходных веществ в двух близких по свойствам растворителях. В другую следует включить те уравнения, в которых сопоставляются значения данного свойства двух веществ в нескольких растворителях.

К первой группе относится, например, зависимость между энтропиями различных веществ в воде и метаноле, найденная в [88].

Примером второй группы может служить взаимосвязь между значениями δ_H молекул $CHBr_3$ и $CHCl_3$ в различных растворителях [89].

Можно привести еще ряд примеров. Так, из данных, найденных при изучении дипольных моментов μ оловоорганических хлоридов и их способности к комплексообразованию [90], следует, что

$$\mu_{II} = A_1 \mu_I + B_1. \quad (I, 32)$$

Это уравнение, как видно из рис. 22, приводит к удовлетворительным результатам.

Значения pH , найденные при определении констант ионизации некоторых гидроокислов и галогенидов перфторалкилртути [91], также описываются соотношением вида (I, 1) (рис. 23).

На рис. 24 сопоставлены комплексные свойства — произведение вязкости растворителя на предельную эквивалентную электропроводность $\lambda\eta$ для двух веществ в трех сходных растворителях (см. [92]).

Отмеченная на стр. 23 линейная связь между значениями ν , как это видно из данных [93], справедлива и для растворов.

¹ Энергетические характеристики и свойства растворов, связанные с диссоциацией растворенных веществ, описаны в следующем разделе.

Рис. 25 иллюстрирует применимость рассматриваемых закономерностей к оптической плотности растворов. С его помощью можно оценить величину $(D_{\text{макс}})_{\text{Rb}^+}$.

Е. Н. Гапон [95], рассматривая энтропии растворенных ионов в связи с положением элементов в периодической системе, установил, что

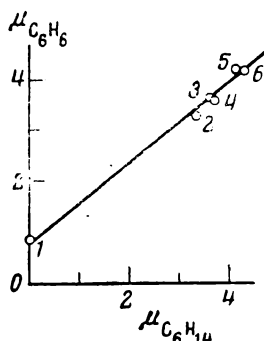


Рис. 22. Взаимосвязь между дипольными моментами растворов некоторых веществ в гексане и бензоле [90]

1 — SnCl_2 ; 2 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}$; 3 — $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}$;
4 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$; 5 — $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2]$;
6 — $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$

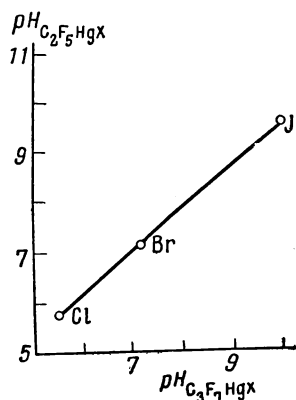


Рис. 23. Взаимосвязь между значениями pH для $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{HgX}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) при 25°C [91]

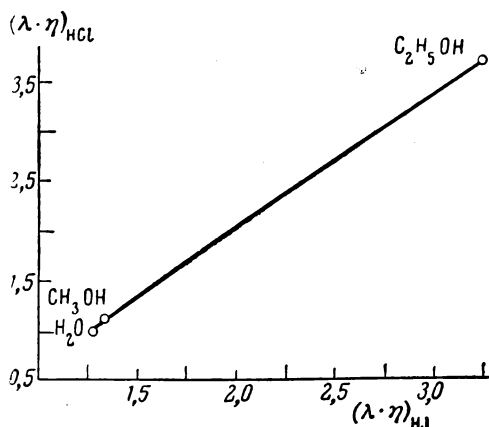


Рис. 24. Взаимосвязь между значениями произведений предельной эквивалентной электропроводности на вязкость $(\lambda \cdot \eta)$ для растворов HJ и HCl в различных растворителях при 25°C [92]

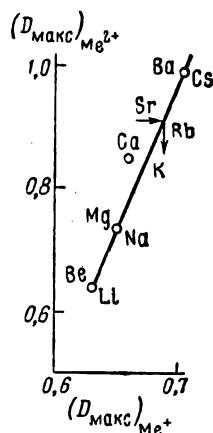


Рис. 25. Взаимосвязь между оптической плотностью растворов $D_{\text{макс}}$ полииодидов одно- и двухвалентных металлов при $\lambda = 3500 \text{ \AA}$, $c = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $t = 20^\circ \text{C}$ и $d = 4,107 \text{ мл}$ [94]

стандартные энтропии катионов первой и второй групп (основных подгрупп) линейно зависят от энтропий соответствующих (по периоду) ионов галогенов. Отсюда следует, что энтропии ионов щелочных металлов в свою очередь связаны линейным соотношением с энтропией ионов подгруппы бериллия.

Существование взаимосвязи между энтропиями ионов в двух растворителях видно из сопоставления, приводимого в работе [96]. Сравнение абсолютных энтропий анионов и катионов в воде и в жидком аммиаке дает

в первом приближении линейную зависимость. Последняя становится совершенно отчетливой, если в соответствии с идеей метода сравнительного расчета выделить ряд сходных ионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+).

Укажем также на линейную зависимость между сжимаемостью растворов (например, NaX и KX ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, по справочным данным) парциальными молярными теплоемкостями \bar{C}_P , (например, MeJ и MeCl ; $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ — по данным [97]).

Все рассмотренные примеры относились к случаям, когда в (I, 1) и G_I и G_{II} — свойства растворов. В заключение приведем примеры (I, 1), когда одна из сравниваемых величин относится к раствору, а другая к чистому веществу.

Как показал Ли [98], диамагнитная восприимчивость ионов в растворе и в кристаллическом состоянии описывается линейной зависимостью вида (I, 1). Он нашел также [19] линейную зависимость между кажущимися объемами в бесконечно разбавленном растворе и объемами, вычисленными по системе радиусов Л. Полинга.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Чистые вещества

В этом разделе рассматриваются однокомпонентные гетерогенные системы. Прежде всего остановимся на применении (I, 1) к различным свойствам в системе кипящая жидкость — сухой насыщенный пар.

Взаимосвязь между температурами кипения при постоянном давлении в рядах подобных соединений в общем случае выражается плавными кривыми. Если процесс испарения осложнен ассоциацией или диссоциацией в жидкой или паровой фазе, то кривые могут утратить правильность; от изобары к изобаре меняется температура кипения, а с ней и степень ассоциации (диссоциации), что может привести к искажению кривых. Ход температур кипения в рядах сходных по составу неорганических соединений, как правило, весьма специфичен. То же наблюдается и для органических веществ; если даже ограничиться галогенопроизводными, то трудно указать два ряда веществ, для которых закономерность в температурах кипения была бы количественно подобной. Это обусловлено неодинаковой для разных веществ интенсивностью влияния таких факторов, как тип связи, поляризуемость и т. д., к которым температура кипения весьма чувствительна. Изменение структуры также может сказаться на результатах, так как оно приведет к изменению энтропии вещества и тем самым к изменению теплоты испарения, а поэтому и зависимости температуры кипения от давления. Если же рассматривать два родственных гомологических ряда, то можно считать, что ход температур кипения в них от соединения к соединению количественно подобен, и будет справедливо приближенное уравнение

$$(t_{\text{кип}})_{II} = A_1 (t_{\text{кип}})_I + B_1, \quad (\text{I}, 33)$$

в котором при $P = \text{const}$ сравниваются температуры кипения веществ в I и II гомологических рядах [99].

Наиболее подходящими соединениями для оценки возможности применения уравнения (I, 33) являются углеводороды, так как эти вещества отличаются друг от друга лишь структурой, а давление их насыщенного пара известно для большинства соединений с высокой точностью и в широком интервале температур. Все это позволяет рассмотреть возможность расчета по (I, 33) не только при $P = 1 \text{ атм.}$, но и при других давлениях с погрешностью, практически определяемой неточностью этого уравнения.

Уравнение (I, 33) иллюстрируется рис. 26 на примере сравнения темпе-

ратур кипения некоторых n -алканов и 2-метилалканов при двух давлениях; изобаре $P = 100$ мм рт. ст. соответствует уравнение

$$t_{\text{изо-C}_n\text{H}_{2n+2}} = 1,015 t_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} - 7,74. \quad (\text{I}, 34)$$

Для частного случая $P = 1$ атм уравнение (I, 33) было применено для вычисления точек кипения эфиров по точкам кипения соответствующих им спиртов [100] (см. также [101]).

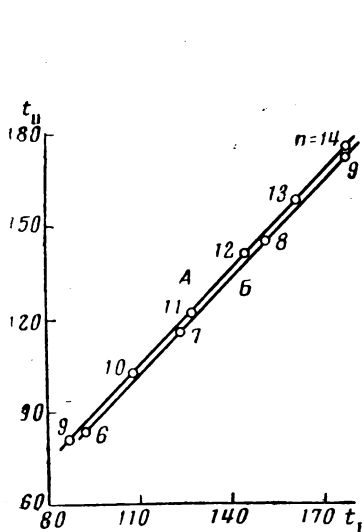


Рис. 26. Взаимосвязь между температурами кипения ($^{\circ}\text{C}$) некоторых n -алканов (I) и 2-метилалканов (II) при давлении 100 мм рт. ст. (A) и 2 атм (B) (n — число атомов углерода в углеводороде) [99]

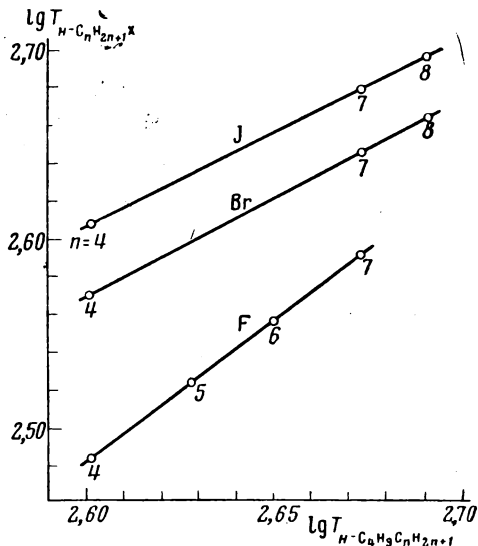


Рис. 27. Взаимосвязь между точками кипения T ($^{\circ}\text{K}$) n -алканов $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и n -галогеналкилов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ [102—106]

Как видно из данных, приведенных в [100], отбор при проведении сравнения сходных веществ повышает точность сопоставления.

Вероятно, к более точным результатам приводит сравнение температур кипения в логарифмических шкалах, т. е. использование зависимости вида

$$\lg (T_{\text{кип}})_{\text{II}} = A_1 \lg (T_{\text{кип}})_{\text{I}} + B_1. \quad (\text{I}, 35)$$

Примером (I, 35) может служить уравнение

$$\lg (T_{\text{кип}})_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{F}} = 1,56773 \lg (T_{\text{кип}})_{n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_n\text{H}_{2n+1}} - 1,59239, \quad (\text{I}, 36)$$

иллюстрируемое рис. 27 [108], на котором показано также сравнение точек кипения n -алканов с точками кипения n -бром- и n -иодгалогеналкилов. На основании соответствующих уравнений легко найти точки кипения некоторых неизученных веществ [108]. В табл. 6 приведены приближенные значения точек кипения некоторых жидкостей, найденные методом сравнительного расчета [101, 108].

Для расчета давления пара в первом приближении можно воспользоваться и уравнением

$$P_{\text{II}} = A_1 P_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{I}, 37)$$

в котором сравнивается давление пара в двух рядах сходных веществ при одинаковых температурах; однако к более точным результатам приводит уравнение

$$\lg P_{\text{II}} = A_1 \lg P_{\text{I}} + B_1. \quad (\text{I}, 38)$$

Результаты вычисления значений точек кипения T ($^{\circ}\text{K}$) некоторых веществ

Вещество	T	Вещество	T	Вещество	T
AsF_3	225,77 [101]	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	400,1 [108]	PJ_3	616,10 [101]
BeF_2	692,82 [101]	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	429,8 [108]	POJ_3	614,80 [101]
BiF_3	678,52 [101]	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$	423,4 [108]	PSJ_3	689,60 [101]
CClJ_3	578,93 [101]	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$	454,3 [108]	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$	395,00 [101]
CCl_2J_2	499,76 [101]	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{F}$	421,1 [108]	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$	453,10 [101]
CF_3Br	225,71 [101]	GaF_3	385,42 [101]	$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{J}_3$	507,40 [101]
CJ_4	658,14 [101]	NB_3	469,03 [101]	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$	474,90 [101]
CHJ_3	568,92 [101]	NJ_3	668,95 [101]	ZrF_4	534,62 [101]

Было рекомендовано также уравнение

$$\left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_{\text{II}} = A_1 \left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{I}, 39)$$

в котором сопоставляются значения величин, обратных температурным коэффициентам давления насыщенного пара в точке кипения [107]. Это уравнение использовалось для углеводородов. Его можно распространить и на другие давления.

При расчете по (I, 39) [107] в качестве стандартного ряда были приняты n -алканы с тем же числом атомов углерода. Хотя подобный выбор аргумента не может дать наиболее точных результатов во всех случаях¹, однако, по-видимому, в рассматриваемом примере он не приводит к значительным ошибкам.

Результаты расчета по уравнению (I, 39) приведены в табл. 7; для подавляющего большинства приведенных в ней веществ температурная зависимость давления пара не изучалась. Значения констант этого уравнения для различных гомологических рядов углеводородов указаны в табл. 8. Достаточная надежность вычисления по (I, 39) подтверждается величинами средних ошибок, приведенных в этой таблице (для 38 углеводородов она составляет 0,00006 град/мм). Об этом свидетельствует и сравнение результатов расчета с данными исследования [109] (табл. 9).

Можно назвать еще один пример применения соотношения (I, 1) к свойствам на кривой равновесия жидкость — пар, а именно: к теплоте парообразования (в точке кипения). В общем виде эта зависимость отвечает приближенному уравнению

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{II}} = A(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{I}, 40)$$

в котором при $P = \text{const}$ сравнивается теплота парообразования в двух рядах однотипных соединений.

Соотношение (I, 1) было использовано также при расчете критических параметров в гомологических рядах [107, 110].

Зависимость

$$(t_{\text{кр}})_{\text{II}} = A_1 (t_{\text{кр}})_{\text{I}} + B_1 \quad (\text{I}, 41)$$

была рекомендована для вычисления $t_{\text{кр}}$ в различных рядах углеводородов по критическим температурам n -алканов (см. табл. 7). Примером (I, 41) может служить уравнение

$$(t_{\text{кр}})_{\text{цикланы}} = 1,1334 (t_{\text{кр}})_{n\text{-алканы}} + 14,8, \quad (\text{I}, 42)$$

¹ Точнее было бы вводить в сравнение n -алкан с иным числом атомов углерода (см. [108]) или же сопоставлять наиболее сходные гомологические ряды (см. главу XI).

Т а б л и ц а 7

Результаты вычисления значений коэффициентов $(\partial t / \partial P)_{n, t, k}$ (град/мм) и критических температур $t_{кр}$ (° С) для некоторых углеводородов [107]

Углеводород	Фор- мула	$\partial t / \partial P$	$t_{кр}$	Углеводород	Фор- мула	$\partial t / \partial P$	$t_{кр}$
n-Алканы							
Нонан	C_9H_{20}	0,04967 *	322,4	2,2-Диметилгексадекан	$C_{18}H_{38}$	0,06142	453,8
Дека	$C_{10}H_{22}$	0,05172 *	345,7	2,2-Диметилгептадекан	$C_{19}H_{40}$	0,06282	467,5
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	0,05356 *	366,5	2,2-Диметилоктадекан	$C_{20}H_{42}$	0,0638	479
Додекан	$C_{12}H_{26}$	0,05528 *	386,0	2,3-Диметилоктаны			
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	0,0568 *	403,3	2,3-Диметилгептан	C_9H_{20}	0,04985	325,2
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	0,0582 *	419,1	2,3-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	0,05202	350,8
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	0,0595 *	433,9	2,3-Диметилнонан	$C_{11}H_{24}$	0,05398	374,2
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	0,06077 *	448,3	2,3-Диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	0,05580	395,4
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	0,0619 *	461,1	2,3-Диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	0,05751	414,2
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	0,0630 *	473,6	2,3-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	0,05889	430,5
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	0,064 *	484,9	2,3-Диметилтридекан	$C_{15}H_{32}$	0,06027	446,8
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	0,065 *	496,2	2,3-Диметилтетрадекан	$C_{16}H_{34}$	0,06162	462,7
2-Метилалканы				2,3-Диметилпентадекан	$C_{17}H_{36}$	0,06281	476,7
2-Метилоктан	C_9H_{20}	0,04922	314,2	2,3-Диметилгексадекан	$C_{18}H_{38}$	0,06398	490,5
2-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	0,05126	337,7	2,3-Диметилгептадекан	$C_{19}H_{40}$	0,06504	502,8
2-Метилдекан	$C_{11}H_{24}$	0,05311	358,9	2,3-Диметилоктадекан	$C_{20}H_{42}$	0,06610	515,5
2-Метилундекан	$C_{12}H_{26}$	0,05481	378,4	1-Алкены			
2-Метилдодекан	$C_{13}H_{28}$	0,05632	395,7	1-Бутен	C_4H_8	0,0336 ***	48,4
2-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	0,05772	411,7	1-Гептен	C_7H_{14}	0,04447 *	279,9
2-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	0,05901	426,5	1-Октен	C_8H_{16}	0,04711 *	311,8 **
2-Метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	0,06028	441,0	1-Нонен	C_9H_{18}	0,04944 *	340,0
2-Метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	0,06140	453,8	1-Децен	$C_{10}H_{20}$	0,05157 *	365,8
2-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	0,06245	466,4	1-Ундецен	$C_{11}H_{22}$	0,05348 *	388,9
2-Метилоктадекан	$C_{19}H_{40}$	0,0635	478	1-Додецен	$C_{12}H_{24}$	0,05522 *	410,0
2-Метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	0,0645	489	1-Тридецен	$C_{13}H_{26}$	0,05691	430,4
3-Метилалканы				1-Тетрадецен	$C_{14}H_{28}$	0,05825	446,6
3-Метилоктан	C_9H_{20}	0,04933	317,0	1-Пентадецен	$C_{15}H_{30}$	0,05959	462,8
3-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	0,05132	339,6	1-Гексадецен	$C_{16}H_{32}$	0,06089	478,6
3-Метилдекан	$C_{11}H_{24}$	0,05311	360,2	1-Гептадецен	$C_{17}H_{34}$	0,06206	492,7
3-Метилундекан	$C_{12}H_{26}$	0,05477	379,0	1-Октадецен	$C_{18}H_{36}$	0,06319	506,4
3-Метилдодекан	$C_{13}H_{28}$	0,05634	396,9	1-Нонадецен	$C_{19}H_{38}$	0,06423	519,0
3-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	0,05760	411,2	1-Эйкозен	$C_{20}H_{40}$	0,06525	530,9
3-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	0,05887	425,7	n-Алкилбензолы			
3-Метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	0,06013	440,1	Этилбензол	C_8H_{10}	0,04898 *	344,0 **
3-Метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	0,06119	452,2	n-Бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	0,05358 *	384,5
3-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	0,06227	464,5	n-Амилбензол	$C_{11}H_{16}$	0,05552	401,6
3-Метилоктадекан	$C_{19}H_{40}$	0,06323	475,4	n-Гексилбензол	$C_{12}H_{18}$	0,05731	417,3
3-Метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	0,0642	486,5	n-Гептилбензол	$C_{13}H_{20}$	0,05901	432,2
2,2-Диметилалканы				n-Октилбензол	$C_{14}H_{22}$	0,06038	444,3
2,2-Диметилгептан	C_9H_{20}	0,04878	304,5	n-Нонилбензол	$C_{15}H_{24}$	0,06175	456,4
2,2-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	0,05079	328,0	n-Децилбензол	$C_{16}H_{26}$	0,06298	467,2
2,2-Диметилнонан	$C_{11}H_{24}$	0,05260	349,0	n-Ундецилбензол	$C_{17}H_{28}$	0,06427	478,6
2,2-Диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	0,05428	368,5	1-Алкены			
2,2-Диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	0,05586	386,8	1-Гексин	C_6H_{10}	0,0419	249,1
2,2-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	0,05714	401,6	1-Гептин	C_7H_{12}	0,0449	278,8
2,2-Диметилтридекан	$C_{15}H_{32}$	0,05841	416,0	1-Октин	C_8H_{14}	0,0475	305,4
2,2-Диметилтетрадекан	$C_{16}H_{34}$	0,05954	430,9	1-Нонин	C_9H_{16}	0,0499	329,0
2,2-Диметилпентадекан	$C_{17}H_{36}$	0,06064	443,6	1-Децин	$C_{10}H_{18}$	0,0521	350,1
				1-Ундецин	$C_{11}H_{20}$	0,0539	369,2
				1-Додецин	$C_{12}H_{22}$	0,0557	386,8
				1-Тридецин	$C_{13}H_{24}$	0,0573	403,5
				1-Тетрадецин	$C_{14}H_{26}$	0,0587	416,8

* Заимствовано из [213].

** Это значение $t_{кр}$ представляется более надежным, чем рекомендованное в справочной литературе.

*** Заимствовано из [214].

Т а б л и ц а 8

Значения констант A_1 и B_1 уравнения (I, 39) для некоторых гомологических рядов углеводородов [107]

Гомологический ряд	A_1	B_1	Число веществ *	$\Delta_{\text{ср}} \cdot 10^5$
2-Метилалканы	0,996	-0,00025	5	3
3-Метилалканы	0,97	+0,00115	3	1
2,2-Диметилалканы	0,98	+0,00010	3	3
2,3-Диметилалканы	1,06	-0,00280	3	15
1-Алкены	1,03	-0,00170	10	5
n-Алкилбензолы	1,05	-0,00073	4	1
1-Алкены	1,03	-0,00128	3	4
n-Цикланы **	1,11	-0,0027	3	10
n-Алкилциклогексаны	1,045	+0,00005	4	8

* Первые гомологи исключены.

** Все углеродные атомы находятся в цикле.

Т а б л и ц а 9

Сопоставление значений коэффициентов $(\partial t / \partial P)_{\text{н. т. к.}}$ (град/мм) для некоторых углеводородов, найденных по опытным данным [109] и вычисленных по уравнению (I, 39) [107]

Углеводород	$\partial t / \partial P$		$\Delta_{\text{опытн. — вычисл.}}$	
	по [109] *	вычислено	град/мм	%
1-Гексадецен	0,06079	0,06089	-0,00010	-0,16
n-Децилбензол	0,06300	0,06298	+0,00002	+0,03
n-Децилциклогексан	0,06350	0,06358	-0,00008	-0,13

* Рассчитано по уравнению $\partial t / \partial P = \frac{0,0005714 (C + t)^2}{B}$, где B и C — константы уравнения Антуана, значения которых заимствованы из [109].

Т а б л и ц а 10

Результаты вычисления значений критических температур $t_{\text{кр}}$ ($^{\circ}\text{C}$) и критических давлений $P_{\text{кр}}$ (атм) некоторых углеводородов [110]

Число атомов углерода	2-Метилалканы		3-Метилалканы		2,2-Диметилалканы		Цикланы *	
	$t_{\text{кр}}$	$P_{\text{кр}}$	$t_{\text{кр}}$	$P_{\text{кр}}$	$t_{\text{кр}}$	$P_{\text{кр}}$	$t_{\text{кр}}$	$P_{\text{кр}}$
7							317,4	37,6
8							350,5	34,9
9	313,9	22,9	316,5	23,5	304,7	23,6	379,5	32,3
10	337,5	21,0	339,4	21,5	328,4	21,5	405,8	30,0
11	359,1	19,3	360,0	19,8	350,0	19,8	429,7	27,9
12	378,6	17,7	378,7	18,2	369,6	18,2	451,3	26,1
13	396,2	16,4	395,5	16,7	387,3	16,7	471,0	24,3
14	413,2	15,0	411,7	15,2	404,3	15,1	489,8	22,6
15	428,5	13,8	426,4	14,1	419,6	13,6	506,8	21,2

* Все углеродные атомы находятся в цикле.

средняя ошибка расчета по которому составляет 0,5°. Погрешность вычисления по (I, 41) для 15 изученных углеводородов в гомологических рядах 2- и 3-метилалканов, 2,2-диметилалканов, 1-алкенов и цикланов также равна примерно 0,5° (исключение составляют 1-бутен и 1-октен).

Соотношение

$$(P_{кр})_{II} = A_1 (P_{кр})_I + B_1 \quad (I, 43)$$

также дает удовлетворительные результаты. Так, уравнение

$$(P_{кр})_{2\text{-метилалканы}} = 0,90 (P_{кр})_{n\text{-алканы}} + 2,8 \quad (I, 44)$$

приводит к средней ошибке в 0,2 атм [107].

В табл. 10 приведены значения $t_{кр}$ и $P_{кр}$ некоторых неизученных углеводородов, в табл. 11 — те же характеристики n -перфторалканов [111] (в качестве стандартного во всех случаях был принят ряд n -алканов).

Т а б л и ц а 11

Результаты вычисления значений критических температур $t_{кр}$ (°C) и критических давлений $P_{кр}$ (атм) некоторых перфторалканов $n\text{-C}_n\text{F}_{2n+2}$ [111]

n	$t_{кр}^*$	$P_{кр}^{**}$	n	$t_{кр}^*$	$P_{кр}^{**}$
2	22,68	30,60	9	242,60	12,70
5	147,50	20,30	10	260,25	11,24
6	176,45	17,95	11	276,3	10,0
8	223,17	14,29	12	290,8	8,8

* Вычислено по уравнению $(t_{кр})_{n\text{-C}_n\text{F}_{2n+2}} = 0,75973 (t_{кр})_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} - 1,86$; для трех изученных соединений это уравнение дает $\Delta_{ср} = 0,31^\circ$.

** Вычислено по уравнению $(P_{кр})_{n\text{-C}_n\text{F}_{2n+2}} = 0,69132 (P_{кр})_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} - 2,725$; для трех изученных соединений это уравнение дает $\Delta_{ср} = 0,13$ атм.

Наконец, для расчета третьего критического параметра можно воспользоваться в аналогичных случаях уравнением

$$(V_{кр})_{II} = A_1 (V_{кр})_I + B_1. \quad (I, 45)$$

Результаты применения (I, 45) для n -перфторалканов приведены в табл. 12 [111].

Т а б л и ц а 12

Результаты вычисления значений критических объемов $V_{кр}$ (см³/моль) и плотностей d (г/см³) некоторых перфторалканов $n\text{-C}_n\text{F}_{2n+2}$ [111]

n	$V_{кр}^*$	$d_{кр}$	n	$V_{кр}^*$	$d_{кр}$
2	209,7	0,658	9	838,3	0,582
5	475,5	0,605	10	933,3	0,576
6	568,4	0,595	11	1034	0,57
8	767,2	0,571	12	1119	0,57

* Вычислено по уравнению $(V_{кр})_{n\text{-C}_n\text{F}_{2n+2}} = 1,6361 (V_{кр})_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} - 31,5$; для трех изученных веществ оно дает $\Delta_{ср} = 4,3$ (по $V_{кр}$) и 0,007 (по $d_{кр}$).

Возможность сопоставления критических констант не ограничивается гомологическими рядами. Так, к удовлетворительным результатам приводит сравнение критических температур, давлений и плотностей галогенидов четырехвалентных циркония и гафния, значения которых были рекомендованы в работе [112].

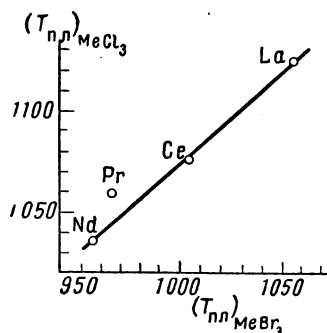
К перечисленным уравнениям можно было бы просоединить и

$$\sigma_{II} = A_1 \sigma_I + B_1, \quad (I, 46)$$

в котором сопоставлены поверхностные натяжения жидкостей, находящихся в равновесии со своим насыщенным паром.

Это уравнение, в частности, описывает взаимосвязь между значениями σ расплавленных галогенидов при температуре плавления (на границе с инертной фазой), рекомендованными О. К. Соколовым [113] (см. также рис. 8).

Рис. 28. Взаимосвязь между температурами плавления $T_{пл}$ ($^{\circ}\text{K}$) бромидов и хлоридов некоторых лантанидов [115]



Применение соотношения (I, 1) для температур плавления приводит к уравнению

$$(t_{пл})_{II} = A_1 (t_{пл})_I + B_1. \quad (I, 47)$$

В работе Ганча и Карлсона [114] указано на наличие зависимости, которой отвечает приближенное уравнение

$$(t_{пл})_{MeX_4} = A_1 (t_{пл})_{SiX_4} + B_1, \quad (I, 48)$$

являющееся примером (I, 47). Здесь сравниваются точки плавления галогенидов Ge, Sn и Ti и галогенидов Si ($X = \text{Cl, Br, J}$). Уравнение (I, 47) может быть иллюстрировано на примере точек плавления ($P = 1 \text{ атм}$) NaX и LiX ($X = \text{J, Br, Cl, F}$). Другим примером служит связь между $T_{пл}$ MeBr_3 и MeCl_3 ($\text{Me} = \text{Nd, Pr, Ce, La}$), найденная по данным [115] (см. рис. 28).

В работе [116] была установлена примерно линейная зависимость между точками плавления галогенидов металлов подгруппы лития.

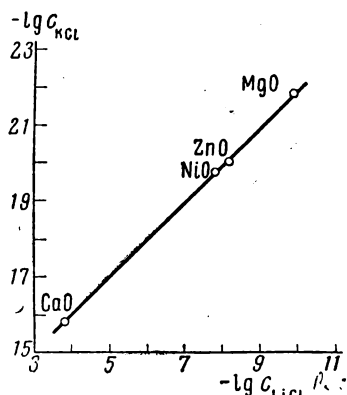


Рис. 29. Взаимосвязь между растворимостями окислов некоторых двухвалентных металлов в расплавленных LiCl и KCl при 800°C [117]

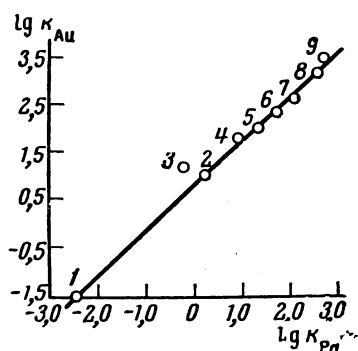


Рис. 30. Взаимосвязь между коэффициентами распределения протактиния и золота при экстракции различными растворителями из $8N \text{ HCl}$ [120]

1 — хлорбензол; 2 — диизопропиловый эфир; 3 — дибутилфталат; 4 — нитробензол; 5 — амилацетат; 6 — β - β -дихлордиэтиловый эфир; 7 — бензальдегид; 8 — трибутилфосфат; 9 — ацетофенон

Растворы

Данные по растворимости различных веществ в двух растворителях могут быть воспроизведены приближенным линейным уравнением

$$\lg c_{II} = A_1 \lg c_I + B_1, \quad (I, 49)$$

в котором сопоставляется растворимость двух рядов веществ в одном растворителе или одного ряда веществ в двух растворителях.

Справедливость (I, 49) на одном примере иллюстрируется рис. 29.

Другим примером (I, 49) может служить соотношение между растворимостью $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5$ по данным [118] или растворимость J_2 и S_8 в различных растворителях (см. [119]).

Аналогом (I, 49) является уравнение

$$\lg K_{II} = A_1 \lg K_I + B_1, \quad (I, 50)$$

связывающее коэффициенты распределения. На одном примере это уравнение иллюстрируется рис. 30 (см. также [207]).

Многочисленные примеры (I, 4) для энергетических характеристик процессов растворения рассмотрены в следующем разделе.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Энергетические эффекты

Тепловые эффекты реакций

В общем случае для тепловых эффектов Q данного процесса в двух рядах сходных веществ согласно соотношению (I, 4) будем иметь

$$Q_{II} = A_1 Q_I + B_1. \quad (I, 51)$$

Обзор различных вариантов (I, 51) начнем с теплоты образования ΔH , так как, во-первых, это одна из важнейших характеристик вещества, во-вторых, значения ΔH известны для большого числа разнообразных соединений, что делает применение сравнительного метода особенно перспективным. Для теплот образования (I, 51) принимает вид

$$\Delta H_{II} = A_1 \Delta H_I + B_1, \quad (I, 52)$$

и, в частности, для стандартных теплот образования при 25°C

$$(\Delta H_{298}^\circ)_{II} = A_1 (\Delta H_{298}^\circ)_I + B_1. \quad (I, 53)$$

Уравнение (I, 53) для отдельных веществ применялось в литературе и ранее. По-видимому, впервые это было сделано Лютье [121]. В. В. Фомин [122, 123] предложил уравнение

$$\frac{\Delta H_{\text{Me}'\text{X}'_n} - \Delta H_{\text{Me}'\text{X}''_n}}{\Delta H_{\text{Me}'\text{X}''_n} - \Delta H_{\text{Me}'\text{X}'''_n}} = \frac{\Delta H_{\text{Me}''\text{X}'_n} - \Delta H_{\text{Me}''\text{X}''_n}}{\Delta H_{\text{Me}''\text{X}''_n} - \Delta H_{\text{Me}''\text{X}'''_n}}, \quad (I, 54)$$

в котором сопоставляются значения ΔH соединений двух металлов при различных галогенах X и которое является видоизменением (I, 53). Погрешность расчета по (I, 54) для 26 галогенов меньше 5 ккал/моль.

Автор широко использовал уравнение (I, 53) для расчета значений ΔH_{298}° различных веществ, в том числе кристаллогидратов, и нашел приближенные значения ΔH_{298}° для 102 неизученных соединений [124]. Эти данные приведены в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Результаты вычисления значений стандартных теплот образования ΔH°_{298} (ккал/моль) некоторых галогенидов и их кристаллогидратов [124]

Соединение	$-\Delta H^\circ_{298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{298}$	Соединение	$-\Delta H^\circ_{298}$
AuF	18	RaJ ₂	148	CaBr ₂ ·4H ₂ O	453 ^{7*}
BeF ₂	235	RhBr ₂	16	CaCl ₂ ·2H ₂ O	338 ^{8*}
BiBr ₃	60	RhJ ₂	-10	CoBr ₂ ·2H ₂ O	200
CJ ₄	59	ScF ₃	370	CoBr ₂ ·4H ₂ O	343
CaBr ₂	163 ^{1*}	ScJ ₃	128	CuCl ₂ ·H ₂ O	123
CeBr ₃	218	SmBr ₃	207	CuCl ₂ ·4H ₂ O	334
CrBr ₂	77	SnF ₂	155	CuCl ₂ ·6H ₂ O	473
CrBr ₃	96	TbBr ₃	200	FeCl ₃ ·2H ₂ O	244
CrJ ₃	56	TbJ ₃	147	FeCl ₃ ·4H ₂ O	388
CuBr ₂	30 ^{3*}	ThJ ₄	155 ^{4*}	FeCl ₂ ·6H ₂ O	513
CuF	50 ^{3*}	TiCl ₄	195	KF·4H ₂ O	206
DyBr ₃	197	TlF	72	MgBr ₂ ·H ₂ O	202
ErBr ₃	191	TuBr ₃	189	MgBr ₂ ·2H ₂ O	276
EuBr ₃	205	UBr ₅	205	MgBr ₂ ·4H ₂ O	425
EuJ ₃	152	UBr ₆	211	MgCl ₂ ·6H ₂ O	600 ^{9*}
FeF ₂	159	HoBr ₃	194	NaJ·H ₂ O	142
FrBr	95	InF ₃	246	NaJ·3H ₂ O	280
FrCl	104	IrBr ₂	23	SnCl ₂ ·4H ₂ O	366
FrF	122	IrJ ₂	-5	SnCl ₂ ·6H ₂ O	505
FrJ	82	LaBr ₃	221	SrJ ₂ ·4H ₂ O	283
GaF ₃	241	LaF ₃	415	RaCl ₂ ·H ₂ O	280
GdBr ₃	203	LuBr ₃	187	RaCl ₂ ·4H ₂ O	484
HfBr ₄	219	MoCl ₃	90	RaCl ₂ ·6H ₂ O	625
HfCl ₄	270	NdBr ₃	212	TlCl ₃ ·2H ₂ O	228
HgF ₂	100	AgF·2H ₂ O	191	TlCl ₃ ·6H ₂ O	506
NpBr ₅	186	BaBr ₂ ·4H ₂ O	467	UF ₄	460 ^{5*}
NpJ ₅	130	BaBr ₂ ·6H ₂ O	611	UJ ₅	131
PdJ ₂	-5	BaCl ₂ ·4H ₂ O	487	UJ ₆	133
PmBr ₃	210	BaCl ₂ ·6H ₂ O	629	YBr ₃	195
PmJ ₃	157	BeCl ₂ ·H ₂ O	203	YF ₃	382
PrBr ₃	215	BeCl ₂ ·2H ₂ O	281	YbBr ₃	194
RaBr ₂	184	BeCl ₂ ·6H ₂ O	587	ZnF ₂	179
RaCl ₂	208	CaBr ₂ ·H ₂ O	239 ^{7*}	ZrJ ₄	141 ^{6*}
RaF ₂	290	CaBr ₂ ·2H ₂ O	311 ^{7*}		

^{1*} Эта величина близка к 162,22 [31] и представляется более вероятной, чем 161,3 [3].

^{2*} Эта величина представляется более вероятной, чем 33,2 [3].

^{3*} Эта величина представляется более вероятной, чем 60 [125], и совпадает с рекомендованной в [31].

^{4*} Эта величина представляется более вероятной, чем 131 [3].

^{5*} Эта величина представляется более вероятной, чем 443 [3].

^{6*} Эта величина представляется более вероятной, чем 130 [3].

^{7*} Значение $-\Delta H_{\text{CaBr}_2}$ принято равным 163 вместо 161,3 [3].

^{8*} Эта величина (вместо 335,5 [3]) дает на графике $\Delta H_{\text{MeCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{CaCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}}$ лучшие результаты для семи веществ из восьми.

^{9*} Эта величина представляется более вероятной, чем 597,4 [3].

Результаты вычисления значений стандартных теплот образования ΔH°_{298} (ккал/моль) некоторых веществ

Вещество	$-\Delta H^\circ_{298}$	Вещество	$-\Delta H^\circ_{298}$	Вещество	$-\Delta H^\circ_{298}$
AlF ₃	173* [145]	CClF ₂ H	121 [139]	FeSiO ₃	269,6 [138]
BCl ₃	30* [145]		109–112 [140]	FeWO ₄	281,5 [137]
BF ₃	153** [145]	CClF ₂ J	98 [139]	HgSeO ₄	97,0 [143]
BaSiO ₃	381,4 [138]	CClFH ₂	72 [139]	Hg ₂ SeO ₄	106,5 [138]
BaWO ₄	403,0 [137]		63 [140]	K ₂ SiO ₃	365,0 [138]
Be ₂ SiO ₄	508,7 [138]	CClFHJ	48 [139]	K ₂ TiO ₃	380,5 [138]
BeMoO ₄	316,3 [137]	CClFJ ₂	25 [139]	Li ₂ SiO ₃	381,5 [138]
BeWO ₄	342,9 [137]	CClH ₂ J	–2 [139]	Li ₂ TiO ₃	397,0 [138]
CBr ₄	–20 [139]	CClHJ ₂	–25 [139]	MgCr ₂ O ₄	453,1 [144]
CBr ₃ Cl	–10 [139]	CClJ ₃	–49 [139]	MgMoO ₄	336,5 [137]
CBr ₃ F	41 [139]	CCl ₂	–46* [145]	MgWO ₄	361,1 [137]
CBr ₃ H	–10 [139]	CF ₂ H ₂	118 [139]	MnMoO ₄	290,7 [137]
CBr ₃ J	–32 [139]	CF ₂ HJ	96 [139]	MnSeO ₄	183,5 [143]
CBr ₂ Cl ₂	1 [139]	CF ₂ J ₂	73 [139]	MnSeO ₄ ·H ₂ O	269,5 [143]
CBr ₂ ClF	52 [139]	CFH ₃	68 [139]	MnTiO ₃	320,4 [138]
CBr ₂ ClH	2 [139]		58,5 [140]	Na ₂ TiO ₃	376,9 [138]
CBr ₂ ClJ	–21 [139]	CFH ₂ J	47 [139]	NbBr ₅	150 [30]
CBr ₂ F ₂	99 [139]	CFHJ ₂	24 [139]	NbCl ₅	190,6 [30]
CBr ₂ FH	50 [139]	CFJ ₃	0 [139]	NbF ₅	370 [30]
CBr ₂ FJ	27 [139]	CH ₃ COO	49 [142]	NbJ ₅	102 [30]
CBr ₂ H ₂	–1 [139]	CJ ₄	–70 [139]	NiMoO ₄	251,5 [137]
CBr ₂ HJ	–22 [139]	C ₂ H ₅ COO	56 [142]	NiSeO ₄	142,5 [143]
CBr ₂ J ₂	–46 [139]	C ₂ ClFH ₂	35 [145]	NiSeO ₄ ·6H ₂ O	573,1 [143]
CBrCl ₂ F	63 [139]	C ₂ Cl ₂ FH	39 [145]	NiTiO ₃	273,4 [138]
CBrCl ₂ H	13 [139]	C ₂ Cl ₃ F	38 [145]	NiWC ₄	274,5 [137]
CBrCl ₂ J	–10 [139]	C ₂ PH ₃	33 [145]	PF ₂	102,6** [145]
CBrClF ₂	111 [139]	C ₃ H ₇ COO	62 [142]	PF ₃	215* [145]
CBrClFH	62 [139]	C ₆ H ₅ COO	25 [142]	PbTiO ₃	273,7 [138]
CBrClFJ	38 [139]	CaCr ₂ O ₄	492,4 [144]	Pb ₂ TiO ₄	340,1 [138]
CBrClH ₂	12 [139]	CaMoO ₄	369,9 [137]	RaMoO ₄	375,0 [138]
CBrClHJ	–11 [139]	CaSiO ₃	233,1 [138]	RaSeO ₄	281,0 [143]
CBrClJ ₂	–34 [139]	CaTiO ₃	248,6 [138]	RaWO ₄	404,7 [137]
CBrF ₂ H	110 [139]	CdMoO ₄	261,1 [137]	Si(ClO ₄) ₄	123 [146]
CBrF ₂ J	87 [139]	CdWO ₄	282,3 [137]	SiF ₂	168* [145]
CBrFH ₂	60 [139]	CoMoO ₄	246,6 [137]	SiF ₃	250** [145]
CBrFHJ	37 [139]	CoSeO ₄ ·6H ₂ O	574,0 [143]	Si(NO ₃) ₄	240 [146]
CBrFJ ₂	14 [139]	CoSeO ₄ ·7H ₂ O	644,0 [143]	Si(SO ₄) ₂	498 [146]
CBrH ₂ J	–12 [139]	CoSiO ₃	263,6 [138]	SrSiO ₃	380,8 [138]
CBrHJ ₂	–36 [139]	CoTiO ₃	279,1 [138]	Sr ₂ SiO ₄	516,3 [138]
CBrJ ₃	59 [139]	CoWO ₄	269,3 [137]	TaBr ₅	164 [30]
CCl ₃ COO	62 [142]	Cs ₂ SiO ₃	385,5 [138]	TaCl ₅	205,5 [30]
CCl ₃ J	0 [139]	Cs ₂ TiO ₃	374,0 [138]	TaF ₅	380 [30]
CCl ₂ FH	73 [139]	Cu ₂ SeO ₄	108,5 [143]	TaJ ₅	117 [30]
	66,5 [140]	FeSeO ₄	149,5 [143]	VCl ₂	142 [136]
CCl ₂ FJ	50 [139]	FeSeO ₄ ·H ₂ O	225,5 [143]	VCl ₄	140 [136]
CCl ₂ HJ	0 [139]	FeSeO ₄ ·4H ₂ O	437,0 [143]	ZnMoO ₄	272,4 [137]
CCl ₂ F ₂	–23 [139]	FeSeO ₄ ·7H ₂ O	649,5 [143]	ZnTiO ₃	300,7 [138]

* Значения ΔH°_0 .** Вычислено на основании значения D_0 , найденного из соотношения (I,56).

Несколько примеров применения (I,53) показано на рис. 31—38. Из рис. 34 видно практическое совпадение коэффициентов A_1 и B_1 уравнения (I,53) для рядов $\text{Me}_\text{I}\text{Cl}_n - \text{Me}_\text{II}\text{Cl}_n$ ($n = 2-6$) и $\text{Me}_\text{I}\text{O}_m\text{Cl}_{6-2m} - \text{Me}_\text{II}\text{O}_m\text{Cl}_{6-2m}$ ($m = 0-3$). С помощью этого чертежа можно оценить значения $\Delta H^\circ_{\text{WCl}_4}$ (-94) и $\Delta H^\circ_{\text{MoCl}_4}$ (-143 ккал/моль). Из рис. 36 следует, что в пределах вероятной погрешности опытных данных все точки, кроме первой, укладываются на прямую. Таким образом, здесь, как и во многих других случаях, первый член ряда выпадает.

Можно было бы привести много других примеров применения (I, 53). Так, сопоставление ΔH сульфитов [134] и сульфатов [3] приводит к линейной зависимости.

Уравнение (I, 53) в настоящее время широко используется исследователями. Укажем, в частности, на работы Л. П. Рузинова и С. Ф. Белова [135], применивших это уравнение для сопоставления значений ΔH°_{298} MeCl_4 и MeO_2 ($\text{Me} = \text{Ti, Zr, Hf, Th}$). С. И. Скляренко, Л. П. Рузинов и Ю. И. Самсон [136] сравнили ΔH°_{298} MeO_2 и MeCl_4 ($\text{Me} = \text{Cr, V, Ti}$) и Me_2O_3 и MeCl_3 ($\text{Me} = \text{Fe, Mn, Cr, V, Ti}$). Я. И. Герасимов и Л. А. Жаркова воспользовались уравнением (I,53) для сравнительного расчета стандартных теплот образования некоторых вольфрамов, молибдатов [137], титанатов и силикатов [138], Б. Ф. Юдин и Г. А. Хачкурузов [139] применили (I, 53) для оценки теплот образования некоторых галогензамещенных метана¹. Уравнение (I, 53) было использовано для расчета ΔH перекисных соединений [141, 142], селенатов [143] и некоторых других веществ [144]. Оно было широко применено при составлении справочника [145].

С помощью значений стандартных теплот образования, найденных методом сравнительного расчета, авторы справочника [145] определили значения энергии диссоциации для 38 молекул и радикалов.

В табл. 14 даны значения ΔH°_{298} , найденные в перечисленных выше работах для тех веществ, для которых отсутствуют опытные данные.

Для оценки значений ΔH Хоппе [146] рекомендовал уравнение

$$\Delta(\Delta H^\circ_{\text{XO}_y, 0}) = A_1 \Delta(\Delta H^\circ_{\text{Cl}, 0}) + B_1, \quad (\text{I}, 55)$$

в котором

$$\Delta(\Delta H^\circ_{\text{Cl}, 0}) = 0,5 (\Delta H^\circ_{\text{MeCl}_2} - \Delta H^\circ_{\text{MeO}})$$

и

$$\Delta(\Delta H^\circ_{\text{XO}_y, 0}) = 0,5 (\Delta H^\circ_{\text{MeXO}_y} - \Delta H^\circ_{\text{MeO}} - \Delta H^\circ_{\text{XO}_{y-1}}).$$

Для $X = \text{N}$ и $y = 3$, например, $A_1 = 0,93$ и $B_1 = 13,51$. Это уравнение можно рассматривать как усложненный вариант (I,52), в котором простое свойство заменено на комплексное (см. также [147]).

Использование уравнения (I, 52) при температурах, отличных от стандартной, ограничено значительно меньшим количеством опытного материала. Однако оно также возможно, что видно, например, из рис. 39. К нему можно было бы присоединить, например, результаты сопоставления значений энтальпий диссоциации ряда веществ при абсолютном нуле, рекомендованные в работе [149]; то же относится и к [150].

Сравнение ΔH при $P > 1$ атм исключено вследствие практически полного отсутствия опытных данных.

Рассмотрим теперь примеры применения уравнения (I, 51) к процессам, отличным от реакций образования соединения из простых веществ — начиная с процессов, лишь приближающихся к химическим, и кончая разнообразными, чисто химическими изменениями.

¹ В работе С. М. Скуратова и В. П. Колесова [140] было указано на некоторые недостатки исследования [139].

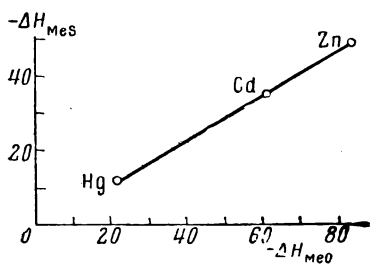


Рис. 31. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) окислов и сульфидов элементов подгруппы цинка [3]

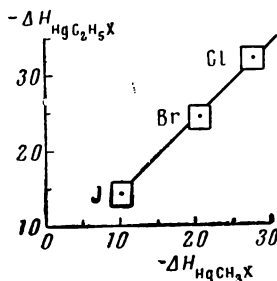


Рис. 32. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) HgCH_3X и $\text{HgC}_2\text{H}_5\text{X}$ [126—127]

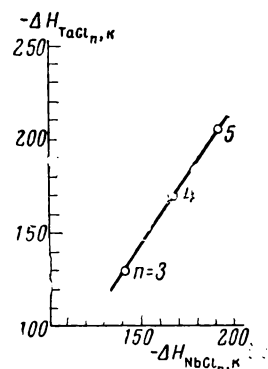


Рис. 33. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) некоторых галогенидов ниобия и тантала [3]

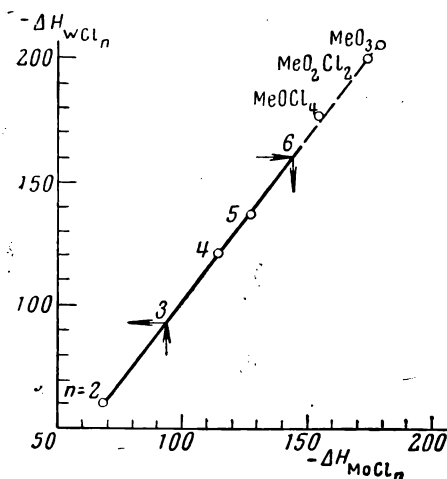


Рис. 34. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) некоторых соединений молибдена и вольфрама [128]

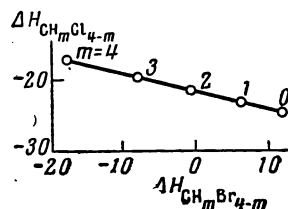


Рис. 35. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) бром- и хлорпроизводных метана [3]

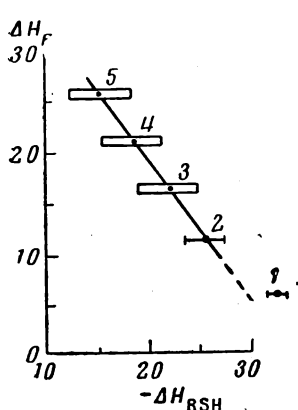


Рис. 36. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) молекул RSH и радикалов R [129]

1 — CH_3 ; 2 — C_2H_5 ; 3 — $n\text{-C}_3\text{H}_7$; 4 — $n\text{-C}_4\text{H}_9$; 5 — $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$

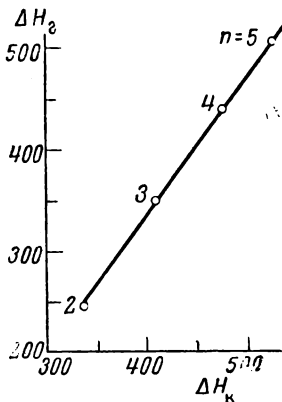


Рис. 37. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) кристаллических и газообразных хлоридов тантала TaCl_n [130—132]

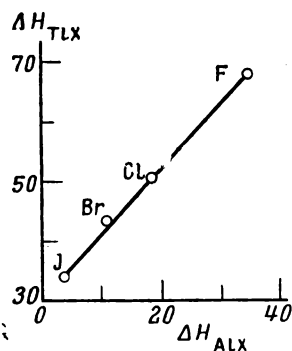


Рис. 38. Взаимосвязь между теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) субгалогенидов алюминия и таллия [133]

На рис. 40 и 41 сопоставлены теплоты растворения ряда солей в двух растворителях.

Можно было бы привести и ряд других примеров. Так, воспользовавшись значениями энергий сольватации ионов в различных растворителях, рекомендованных Н. А. Измайловым [153], мы бы убедились в том, что они отвечают уравнению (I, 51) (в частности, при сопоставлении суммарных энергий сольватации RbX и CsX, найденных из э.д.с. и по растворимости).

На рис. 42—44 показаны результаты применения (I, 51) к различным процессам. Из рис. 44 непосредственно видно резкое отличие реакционной способности фтора от других галогенов.

Сравнение теплот взаимодействия MeCl (Me = Na, K, Rb, Cs) соответственно с NbCl₅ и TaCl₅, как это следует из опытных данных, приведенных в [157], также отвечает уравнению (I, 51).

Для двух сходных процессов свободный член соотношения (I, 51) может оказаться одинаковым. Тогда величины $\Delta(\Delta H)_I$ и $\Delta(\Delta H)_{II}$ будут пропорциональны друг другу. Последний результат был получен в работе, посвященной тепловым эффектам реакций метил- и этилмагнийбромидов с некоторыми кетонами [158].

Рис. 39. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH° (ккал/моль) при 1000° K [148]
А — *n*-алканов и 2-метилалканов; Б — 1-алкантиолов и *n*-спиртов (*n* — число атомов углерода)

Можно было бы привести многочисленные примеры применения уравнения

$$(\Delta H_{\text{сгор}})_{II} = A_1 (\Delta H_{\text{сгор}})_I + B_1, \quad (I, 56)$$

в котором сопоставляются теплоты сгорания в двух рядах сходных веществ. Здесь укажем лишь на один пример применения (I, 56), позволивший оценить теплоту сгорания фенилизоцианата [159].

Другие энергетические эффекты

Частным случаем уравнения (I, 51) является уравнение

$$U_{II} = A_1 U_I + B_1, \quad (I, 57)$$

в котором U — энергия кристаллической решетки; следовательно, это уравнение относится к процессу диссоциации кристалла на газообразные ионы. Оно было рекомендовано в [160] и дальнейшее распространение получило в [161]. Впоследствии это уравнение было использовано в ряде работ [162—165], в частности, для вычисления теплот образования неустойчивых соединений [например, Ag(NO₃)₂].

Для процесса ионизации (I, 51) примет вид

$$I_{II} = A_1 I_I + B_1; \quad (I, 58)$$

возможность оценки I с помощью (I, 58) упоминалась в [160]. Рис. 45, построенный по данным, найденным Ватанабе [166], подтверждает правильность уравнения (I, 58) на примере метил- и этилгалогенидов.

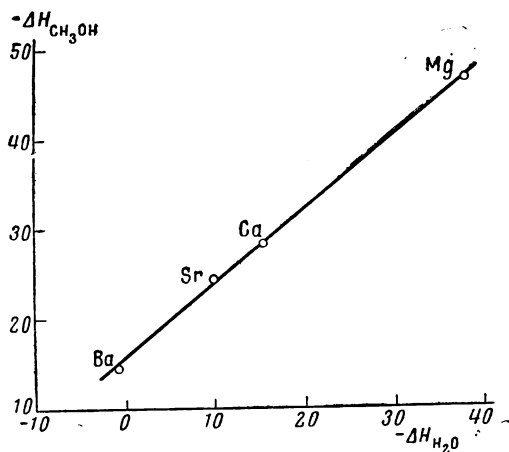


Рис. 40. Взаимосвязь между стандартными интегральными теплотами растворения ΔH_{298}° (ккал/моль) некоторых перхлоратов в воде [3] и в метаноле [151]

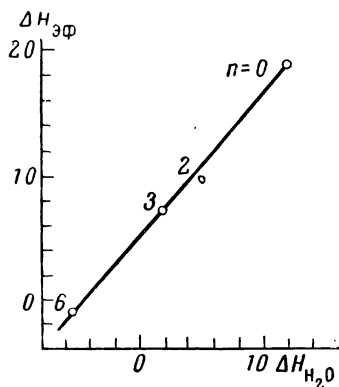


Рис. 41. Взаимосвязь между теплотами растворения ΔH_{298}° (ккал/моль) кристаллогидратов $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ в воде и эфире [152]

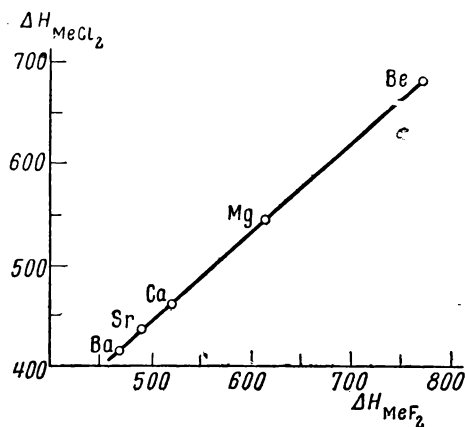


Рис. 42. Взаимосвязь между теплотами реакций ΔH_{298}° (ккал/моль) $MeX_{2,g} \rightarrow Me^{2+,g} + 2X^{-,g}$ ($X = F, Cl; Me = Ba, Sr, Ca, Mg, Be$) [154]

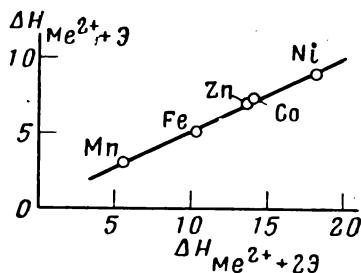


Рис. 43. Взаимосвязь между теплотами взаимодействия ΔH_{298}° (ккал/моль) ионов некоторых двухвалентных металлов с этилендиамином (Э) [155]

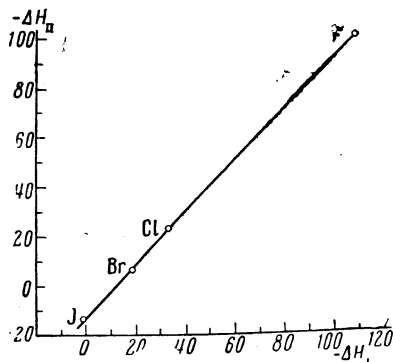


Рис. 44. Взаимосвязь между теплотами химических реакций ΔH_{298}° (ккал/моль) $>C=C< + X_2 = >CX-CX<$ (I) и $>C-H + X_2 = >C-X + HX$ (II) ($X = J, Br, Cl, F$) [156]

А. П. Пурмаль [167] применил уравнение (I, 51) в виде зависимости

$$E_{II} = A_1 E_I + B_1, \quad (I, 59)$$

в которой E_I и E_{II} — энергии активации взаимодействия радикалов R_i^{\cdot} и R_j^{\cdot} с рядом валентно-насыщенных молекул. В этой же работе он предложил воспользоваться и другой зависимостью вида (I, 57):

$$\epsilon_{R_i} = A_1 \epsilon_{R_j} + B_1, \quad (I, 60)$$

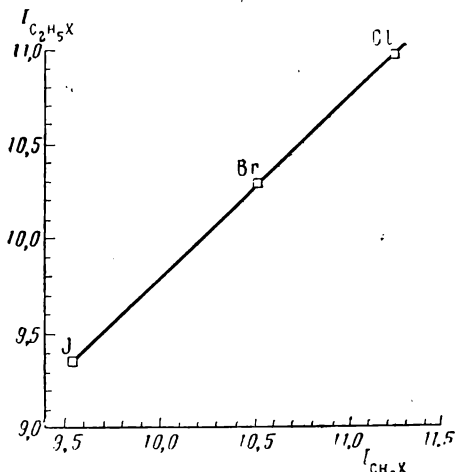


Рис. 45. Взаимосвязь между потенциалами ионизации I (эВ) молекул CH_3X и C_2H_5X ($X = Cl, Br, J$) [166]

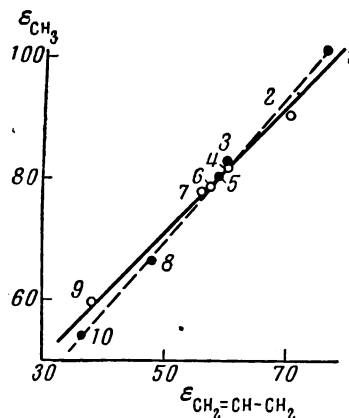


Рис. 46. Взаимосвязь между энергиями связи ϵ (ккал/моль) радикалов $CH_2 = CH - CH_2$ и CH_3 с другими радикалами [167]

1 — H; 2 — OH; 3 — CH_3 ; 4 — C_2H_5 ; 5 — Cl; 6 — $n-C_4H_9$; 7 — C_2H_5 ; 8 — Br; 9 — $CH_2 = CH - CH_2$; 10 — J

в которой ϵ_{R_i} и ϵ_{R_j} — энергии связей радикалов R_i^{\cdot} и R_j^{\cdot} с другими радикалами. На рис. 46 воспроизведен один из графиков работы А. П. Пурмал.

На нем дополнительно нанесена пунктирная прямая, соединяющая точки, обозначенные заштрихованным контуром. Это сделано с целью показать, что выделение сходных веществ в соответствии с идеей метода сравнительного расчета должно привести к выигрышу в точности.

Это можно подтвердить и другими примерами. Так, не очень хорошая укладка точек на прямую, соответствующую сопоставлению энергий диссоциации $R-R$ и $R-Y$ ($Y = H, CH_3, Cl, Br, J, OH, NH_2, CHO$) [168], по-видимому, можно связать с тем, что радикалы Y принадлежат к различным группам. Интересный пример приведен на рис. 47, где сопоставлены потенциалы появления осколков при диссоциации CH_3Cl (I) и CH_3Br (II) методом электронного удара [169].

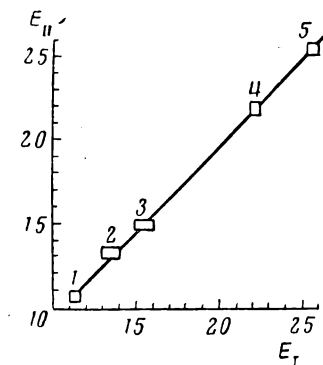


Рис. 47. Взаимосвязь между потенциалами появления осколков E (эВ) при диссоциации CH_3Cl (I) и CH_3Br (II) методом электронного удара [169]

1 — $CH_3X^+ + X$; 2 — $CH_3^+ + X$; 3 — $CH_2^+ + HX$; 4 — $CH^+ + 2H + X$; 5 — $C^+ + 3H + X$

В работе [174] уравнение (I, 51) было применено для хемосорбции на металлах.

Другие характеристики

Если сопоставить в двух рядах сходных веществ температуры, при которых оба вещества обладают одинаковым значением какого-либо свойства, то можно ожидать соблюдения приближенной зависимости

$$t_{II} = A_1 t_I + B_1. \quad (I, 64)$$

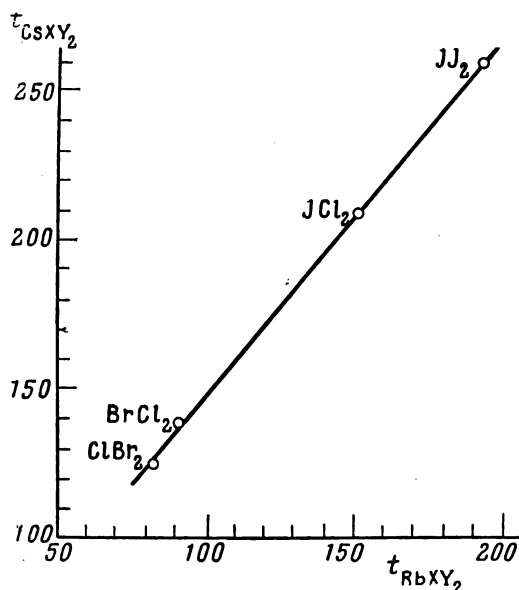


Рис. 48. Взаимосвязь между температурами t (°C), при которых давление диссоциации в реакции $MeXY_2 = MeX + Y_2$, г (X, Y — галоген; Me — Rb и Cs) делается равным 1 атм [175]

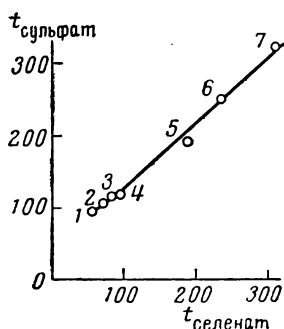


Рис. 49. Взаимосвязь между температурами t (°C) дегидратации селенатов и сульфатов различных металлов [27, 176]

1 — $MgXO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow MgXO_4 \cdot 4H_2O + 2H_2O$; 2 — $CuXO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuXO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$; 3 — $BeXO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow BeXO_4 \cdot 2H_2O + 2H_2O$; 4 — $CuXO_4 \cdot 3H_2O \rightarrow CuXO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$; 5 — $CaXO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaXO_4 + 2H_2O$; 6 — $CuXO_4 \cdot H_2O \rightarrow CuXO_4 + H_2O$; 7 — $MgXO_4 \cdot H_2O \rightarrow MgXO_4 + H_2O$

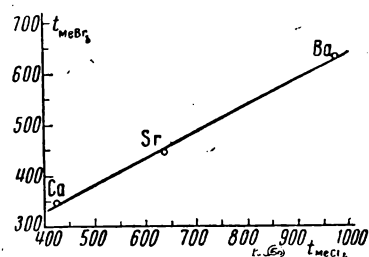


Рис. 50. Взаимосвязь между температурами (°C), при которых делается заметным гидролиз хлоридов и бромидов кальция, стронция и бария [177]

Примеры, приведенные на рис. 48—50, иллюстрируют это соотношение. Первый пример отвечает сопоставлению температур, при которых давление диссоциации в реакции



достигает 1 атм; второй — соответствует сравнению температур дегидратации различных изоморфных сульфатов и селенатов; третий — температуре, при которой делается заметным гидролиз различных галогенидов в паровой фазе.

Из данных, приведенных в [178], следует, что сопоставление сжатий, которыми сопровождается образование сходных соединений (например, MeCl и MeBr , где $\text{Me} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), приводит к зависимости вида (I, 1), где $G = V_{\text{мол}}/\Sigma V_{\text{ат}}$ (см. также данные, приведенные в [179] и [180], а также [181]).

Широкое применение соотношение (I, 1) находит в виде уравнения

$$\Delta Z_{\text{II}} = A_1 \Delta Z_{\text{I}} + B_1 \quad (\text{I}, 62)$$

или соответствующего ему (для стандартных условий) —

$$\lg K_{\text{II}} = A_1 \lg K_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{I}, 63)$$

где ΔZ и K — изобарный потенциал и константа равновесия реакции. На рис. 51 эта зависимость иллюстрируется одним примером. Другим примером может служить связь между ΔZ образования лития и натрия из ионов в газовой фазе, отвечающая данным, рекомендованным в [182].

Уравнение (I, 63) можно рекомендовать для обработки данных, полученных в различных исследованиях, в частности в статье [183], авторы которой изучали взаимодействие ароматических соединений с HF . Воспользовавшись данными, приведенными в статье [184], можно было бы осуществить сопоставление трех констант диссоциации H_3AsO_4 и H_3PO_4 . Параллелизм в изменениях значений ΔZ органических и неорганических веществ (см., например, [185]) также может быть показан сопоставлением по уравнению (I, 62). С помощью (I, 62) были определены значения стандартных изобарных потенциалов образования ΔZ_{298}° различных неорганических соединений ([137, 138, 144, 175] и др.) (см. табл. 15). Отметим, что коэффициенты уравнений (I, 62) и (I, 52) совпадают, если их применять для одних и тех же веществ при одинаковой температуре (см., например, [137]).

Т а б л и ц а 15

Результаты вычисления значений стандартных изобарных потенциалов ΔZ_{298}° (ккал/моль) образования некоторых веществ

Вещество	$-\Delta Z_{298}^\circ$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^\circ$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^\circ$
BeSeO_4	188,0[176]	FeSeO_4	125,0[176]	MgSeO_4	207,0[176]
CaCr_2O_4	424,8[144]	HgSeO_4	68,0[176]	MnSeO_4	155,0[176]
Cs_2SeO_4	239,5[176]	Hg_2SeO_4	76,5[176]	Na_2SeO_4	230,0[176]
CdSeO_4	123,0[176]	K_2SeO_4	241,5[176]	NiSeO_4	112,0[176]
CoSeO_4	107,0[176]	Li_2SeO_4	244,0[176]	Rb_2SeO_4	240,0[176]
Cu_2SeO_4	83,0[176]	MgCr_2O_4	492,4[144]	ZnSeO_4	135,5[176]
CuSeO_4	85,0[176]				

В исследованиях Н. А. Измайлова с сотрудниками [187—193], в которых разработана теория влияния растворителей на силу кислот и изучены

термодинамические свойства электролитов в неводных растворах, уравнение (I, 63) нашло широкое применение для констант диссоциации различных электролитов в двух растворителях (см. также [194]).

Данные по константам взаимодействия $\lg K_{fi}$ ($i = 1, 2, 3$) различных ионов с органическими соединениями, приводимые в работах Изатта с соавторами (см., например, [195—197]), также удовлетворяют уравнению (I, 63).

Уравнение, соответствующее уравнению (I, 63), было получено в работе [198], в которой изучался пиролиз дитиоокислот фосфора в среде бензола и хлорбензола основанием гексаметилкрасного.

Уравнение вида (I, 62), в котором сопоставлены изобарные потенциалы образования газообразных галогенидов водорода и их сольватации (в воде и некоторых других растворителях) было применено Н. Е. Хомутовым [199], что позволило ему дать приближенную оценку теплот сольватации HF в H_2O (361 ккал/моль), NH_3 (362 ккал/моль), CH_3OH (346 ккал/моль) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (348 ккал/моль).

Следует также упомянуть о наличии различных закономерностей вида

$$\lg G_{II} = A_1 \lg G_I + B_1, \quad (\text{I}, 64)$$

подобных (I, 63) и являющихся примерами соотношения (I, 1) в логарифмических шкалах. К ним относятся зависимости, описывающие реакционную способность различных веществ (см., например, [200—211]). Так, Х. С. Багдасарьян [200] в статье, посвященной относительной реакционной способности радикалов, показал, что для рассмотренных им процессов коэффициент A_1 уравнения (I, 64) характеризует относительную восприимчивость реакций с участием двух радикалов к влиянию структурного фактора в общем ряду однотипных молекул, с которыми эти радикалы реагируют.

В работе Брауна и Штука [206] установлена кинетическая зависимость вида (I, 64) между относительными константами скорости гидролиза и меркурирования для ряда электрофильных реакций. Ряд примеров сопоставления сродства различных радикалов можно найти в обзоре [211].

На рис. 52 представлен пример использования уравнения (I, 64); в основу положены данные, найденные в [196].

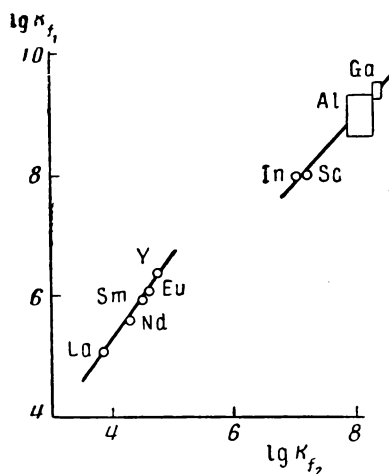


Рис. 52. Взаимосвязь между второй и первой константами образования ионов некоторых элементов третьей группы [196]

НЕМОНОТОННО ИЗМЕНЯЮЩИЕСЯ СВОЙСТВА

До сих пор мы ограничивались примерами применения соотношения (I, 1) к монотонно изменяющимся свойствам. Однако существуют группы родственных соединений, ряд свойств которых претерпевает немонотонные изменения; в подобных случаях не только количественная, но даже полукваликативная оценка их значений становится затруднительной.

В гомологических рядах к скачкообразно изменяющимся свойствам относятся точки плавления, точки фазовых превращений, теплоты плавления, криоскопические постоянные. Это, по-видимому, связано с различием в плотности упаковки в кристалле молекул, с четным и нечетным числом атомов углерода. Так как при четном числе атомов углерода в

молекуле возможна более плотная упаковка, чем при нечетном, то в первом случае энергия молекулярного воздействия будет больше, а поэтому будет больше и температура плавления.

В подобных случаях обращение к соотношению (I, 1) позволяет приблизительно оценить значение свойства.

Температуры и теплоты фазовых превращений в конденсированных системах

Прежде всего рассмотрим возможность применения метода сравнительного расчета для вычисления точек плавления [212], являющихся важнейшей физической константой, которая служит для характеристики, идентификации и определения чистоты органических веществ.

Для дальнейшего изложения важно подчеркнуть, что для высших членов гомологических рядов значения $t_{пл}$, как правило, неизвестны или известны с очень небольшой точностью (для большинства изученных веществ с ошибкой порядка 1°). Лишь для n -алканов они известны примерно до C_{40} с погрешностью меньше 1° . С такой же погрешностью известны $t_{пл}$ многих 1-алкенов и n -моноалкилциклогексанов. Только для отдельных соединений с большим молекулярным весом достигнутая чистота образцов ($\sim 99,9\%$) обеспечила определение $t_{пл}$ с точностью порядка $0,1-0,01^\circ$ [213, 214].

Впервые обнаруженная Байером [215] периодичность изменения точек плавления в дальнейшем послужила предметом ряда экспериментальных и теоретических исследований. Сводку этих работ можно найти в [216]; некоторые из них рассмотрены в [217] (см. также [218—220]).

Периодичность точек плавления характерна не только для низкомолекулярных соединений, но и для полимеров. Так, полиамиды с четным количеством атомов углерода кисло-

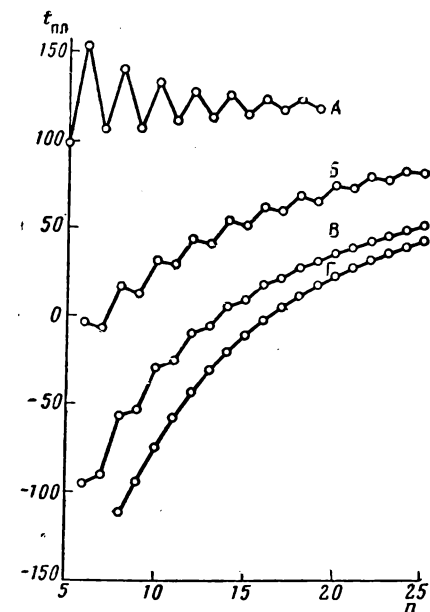


Рис. 53. Зависимость температуры плавления $t_{пл}$ ($^\circ C$) при $P = 1 \text{ атм}$ от числа атомов углерода (n) в некоторых гомологических рядах

А — двухосновные карбоновые кислоты; Б — одноосновные карбоновые кислоты; В — n -алканы; Г — n -моноалкилциклогексаны

ты и диамина обладают более компактной упаковкой и более высокой точкой плавления, чем эти же соединения с нечетным количеством атомов углерода [221].

Если отбросить несколько первых гомологов, то можно говорить о четырех типах изменения точек плавления. На отдельных примерах они показаны на рис. 53. К гомологическим рядам, в которых последовательность изменения точек плавления соответствует линии А, относятся двухосновные дикарбоновые кислоты, линии Б — одноосновные карбоновые кислоты, меркаптаны (1-алкилтиолы), диамины. К гомологическим рядам, в которых $t_{пл}$ с увеличением молекулярного веса непрерывно возрастает по линии вида В, можно отнести n -алканы, 2-алкантиолы, предельные одноатомные спирты, n -моноалкилнафталины, 1-алкины, n -моноалкилциклопентаны. В пределах ошибок опыта монотонный ход точек плавления

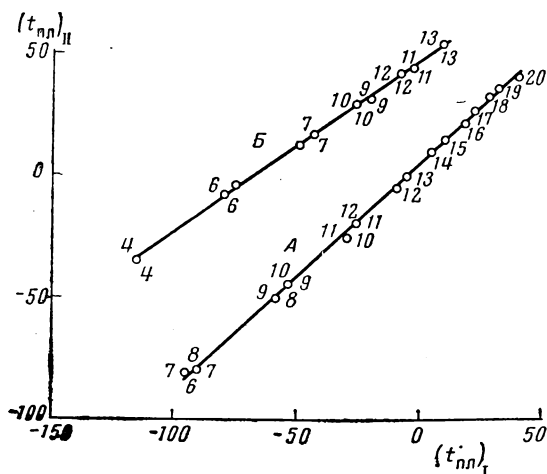


Рис. 54. Взаимосвязь между температурами плавления $t_{пл}$ ($^{\circ}\text{C}$) при $P = 1 \text{ атм}$ в гомологических рядах [214, 222, 223]

A — n -алканы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (I) и 1-алкины $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (II); Б — n -алкантиолы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}$ (I) и n -монокарбоновые кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (II)

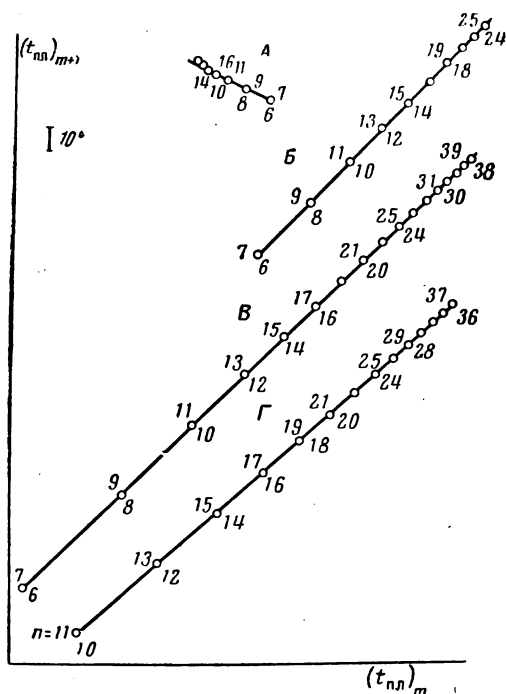


Рис. 55. Взаимосвязь между температурами плавления $t_{пл}$ ($^{\circ}\text{C}$) при $P = 1 \text{ атм}$ членов некоторых гомологических рядов, содержащих четное (m) и нечетное ($m + 1$) число атомов углерода [214, 222, 223]

Обозначения те же, что и на рис. 53 (n — число атомов углерода)

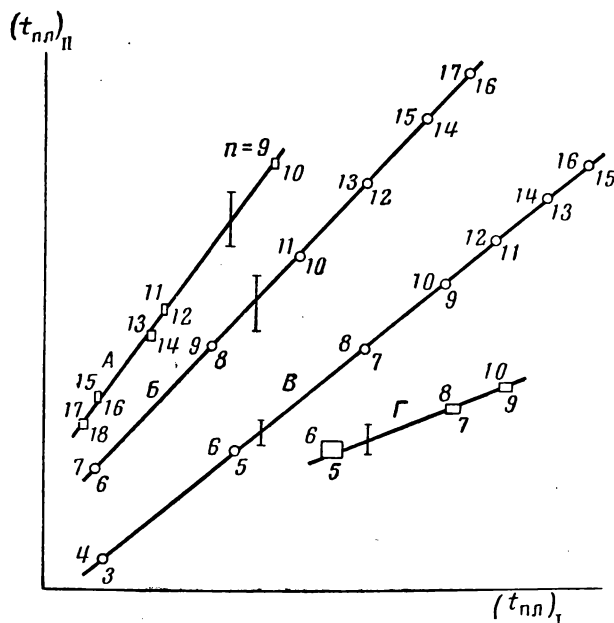


Рис. 56. Взаимосвязь между температурами плавления $t_{пл}$ ($^{\circ}\text{C}$) при $P = 1 \text{ атм}$ членов некоторых гомологических рядов

A — 2-алкилбензилидазолы [227]; Б — метиламиды жирных кислот [228]; В — n -спирты [222, 229]; Г — этиленгликолевые эфиры глутаровой кислоты [230] (n — число атомов углерода)

(линия Γ) наблюдается у n -моноалкилциклогексанов, n -моноалкилбензолов, 2-метил-1-алкенов и кетонов $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Для некоторых гомологических рядов погрешность экспериментальных данных, возможно, соизмерима с отклонением от плавной кривой, что затрудняет отнесение этих рядов к соответствующей группе. Таким рядом являются, например, 1-алкены. Если же считать, что осцилляция точек плавления — общее свойство гомологических рядов, тогда следует ряды, отнесенные к типу Γ , причислить к типу B .

Казалось бы, немонотонный ход точек плавления не позволяет пользоваться для них соотношением (I, 1) так же широко, как и для вычисления других свойств. Действительно, оно может дать удовлетворительные результаты лишь при монотонном изменении $t_{\text{пл}}$ или при одинаковом характере осцилляции их значений. Примером последнего случая могут служить ряды n -алкантиолы — монокарбоновые кислоты и n -алканы — 1-алкины. Но, например, сопоставление точек плавления 1-алкенов и 1-алкинов — рядов, сходных в отношении многих свойств, — неосуществимо². Однако простой прием позволяет распространить уравнение (I, 1) и на подобные случаи. Все молекулы с четным числом CH_2 -групп в углеводородной цепи имеют аналогичное строение; также является аналогичным и строение молекул с нечетным числом CH_2 -групп. Это проявляется, в частности, в том, что при соединении на каждой из линий рис. 53 точек с четным и нечетным значением n мы получили бы (во всех случаях, когда значения $t_{\text{пл}}$ достаточно надежны) две плавные кривые. Косвенно это можно подтвердить, например, уравнениями, которые рекомендованы в работе [224] (см. также [225]). Поэтому данный гомологический ряд можно рассматривать состоящим как бы из двух групп соединений. Это позволяет для вычисления точек плавления высших членов любого гомологического ряда рекомендовать соотношение (I, 1) в виде приближенного уравнения

$$(t_{\text{пл}})_{\text{нечетн}} = A_1 (t_{\text{пл}})_{\text{четн}} + B_1, \quad (\text{I}, 65)$$

в котором $(t_{\text{пл}})_{\text{четн}}$ и $(t_{\text{пл}})_{\text{нечетн}}$ — температуры плавления (при одинаковом давлении) соседних гомологов, содержащих соответственно четное и нечетное число атомов углерода, а A_1 и B_1 — постоянные для данного гомологического ряда (рис. 54). Коэффициент A_1 в этом уравнении всегда отличается от единицы, так как осцилляция точек плавления в любом гомологическом ряду с увеличением молекулярного веса затухает (см., например, рис. 53).

Уравнение (I, 65) распространяется и на случай практически монотонного изменения $t_{\text{пл}}$ с n (рис. 53, тип Γ), который можно рассматривать как предел в последовательности $A \rightarrow B \rightarrow B \rightarrow \Gamma$, когда линии четных и нечетных n при всех значениях n сливаются в одну кривую.

На рис. 55 уравнение (I, 65) показано на примере тех четырех гомологических рядов, которые были представлены на рис. 53 [212].

На рис. 56 аналогичное сопоставление показано на примере еще четырех гомологических рядов [226]. Масштаб на обеих осях одинаков и представлен для каждой прямой вертикальным отрезком ценой в 10° .

Как видно из этих чертежей, уравнение (I, 65) с удовлетворительной точностью описывает опытные данные³, причем характер чередования точек плавления не отражается на достоверности результатов. Если ограничить-

¹ Значения $t_{\text{пл}}$ заимствованы для углеводов из [213] или [214], для других органических соединений главным образом из [222, 223].

² Этот пример интересен в том отношении, что он может служить иллюстрацией следующего принципиально важного положения: два ряда веществ, будучи сходными в отношении одних свойств, оказываются несходными в отношении других.

³ При оценке точности уравнения следует учитывать, что достоверность значений $t_{\text{пл}}$ в ряду двухосновных кислот для большинства соединений невелика (различные рекомендации во многих случаях отличаются больше чем на 1°).

ся сравнительно небольшим числом высших гомологов, то можно получить весьма точные результаты. Так, с помощью уравнения

$$(t_{\text{пл}})_{2m+1} = 0,945 (t_{\text{пл}})_{2m} + 5,6 \quad (\text{I}, 66)$$

взаимосвязь между точками плавления n -алканов с $n = 19 \div 39$ описывается со средним отклонением меньше $0,1^\circ$ от данных, рекомендуемых в литературе в качестве наиболее надежных [213].

Чтобы с помощью уравнения (I, 65) получить хорошие результаты для большого числа веществ, следует осуществить два сравнения: $(t_{\text{пл}})_{2m+1} - (t_{\text{пл}})_{2m}$ и $(t_{\text{пл}})_{2m-1} - (t_{\text{пл}})_{2m}$ и после этого принять среднее значение. Это связано с тем, что кривизна линий $(t_{\text{пл}})_{\text{нечетн}} = f(t_{\text{пл}})_{\text{четн}}$, которая становится ощутимой при распространении (I, 65) на большое число веществ, является противоположной по знаку для этих двух сравнений. Вместе с тем, указанная рекомендация свидетельствует о том, что в общем случае нельзя отдавать предпочтение какой-либо из двух возможных последовательностей при сравнении значений точек плавления.

Т а б л и ц а 16

Сопоставление опытных [213] значений точек плавления $t_{\text{пл}}$ ($^\circ\text{C}$) некоторых высших n -моноалкилциклогексанов с вычисленными по уравнениям (I, 67) и (I, 68) [212]

Число атомов углерода	$t_{\text{пл}}$			Среднее значение из вычисленных	$t_{\text{опытн}} - t_{\text{ср}}$
	по [213]	вычислено по			
		(I, 67)	(I, 68)		
11	—57,5	—60,5	—55,7	—58,1	+0,3
13	—30,5	—31,6	—30,1	—30,9	+0,4
15	—10,2	—10,4	—10,3	—10,4	+0,2
17	5,8	5,9	5,4	5,7	+0,1
19	18,5	18,9	18,0	18,5	0,0
21	29,3	29,3	28,6	29,0	0,0
23	37,8	38,1	37,4	37,8	0,0
25	45,2	45,4	44,9	45,2	0,0
27	51,5	51,6	51,4	51,5	0,0
29	57,0	57,0	57,1	57,1	—0,1
31	61,9	61,6	61,9	61,8	+0,2
33	66,1	65,7	66,4	66,1	0,0
35	69,9	69,4	70,4	69,9	0,0
37	73,3	72,7	73,9	73,3	0,0

Данные, приведенные в табл. 16, иллюстрируют точность вычисления по уравнению (I, 65) на примере некоторых высших n -моноалкилциклогексанов. Здесь экспериментальные величины сопоставлены с вычисленными по уравнениям

$$(t_{\text{пл}})_{m+1} = 0,91 (t_{\text{пл}})_m + 7,5, \quad (\text{I}, 67)$$

$$(t_{\text{пл}})_{m-1} = 1,10 (t_{\text{пл}})_m - 8,4. \quad (\text{I}, 68)$$

Как видно из таблицы, средние отклонения данных, рассчитанных по уравнениям (I, 67) и (I, 68), составляют соответственно $0,5$ и $0,4^\circ$. Если же взять средние значения $t_{\text{пл}}$ из вычисленных по этим уравнениям, то ошибка уменьшится до величины, меньшей $0,1^\circ$. Принимая во внимание, что на результатах расчета отражается и погрешность опытных данных, такую точность расчета следует признать вполне удовлетворительной.

Наряду со сходством четных и нечетных членов данного гомологического ряда можно говорить и о сходстве четных (или соответственно нечетных) членов различных гомологических рядов. В принципе это значительно расширяет возможности вычисления, так как наряду с уравнением (I, 65) позволяет воспользоваться соотношением (I, 1) в обычном виде, т. е. в форме уравнения

$$(t_{\text{пл}})_{\text{II}} = A_1 (t_{\text{пл}})_I + B_1, \quad (\text{I}, 69)$$

в котором $(t_{\text{пл}})_I$ и $(t_{\text{пл}})_{\text{II}}$ — температуры плавления (при данном давлении) соответствующих веществ в I и II гомологических рядах.

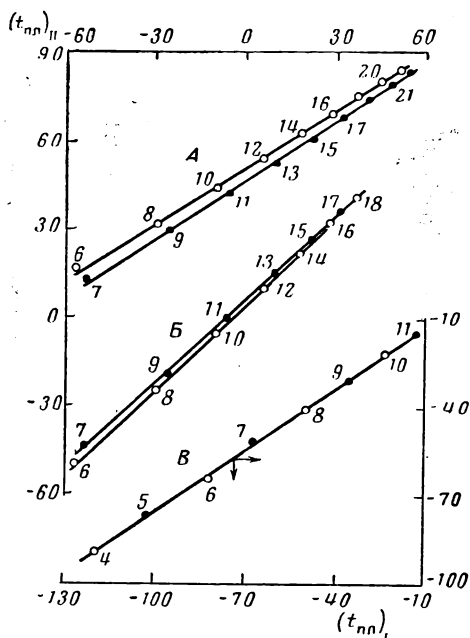


Рис. 57. Взаимосвязь между температурами плавления $t_{\text{пл}}$ ($^{\circ}\text{C}$) при $P = 1 \text{ атм}$
 А — *n*-алканы и *n*-монокарбоновые кислоты; Б — *n*-алканы и 1-алкины; В — 1-алкены и 2-метилалкены. Цифры показывают число атомов углерода в алкильном радикале

Разумеется, с помощью этого уравнения возможно и сравнение точек плавления веществ одного гомологического ряда с четным числом атомов углерода с точками плавления веществ другого гомологического ряда с нечетным числом атомов углерода. Такое сопоставление показано на рис. 57, из которого видно, что при различном ходе $t_{\text{пл}}$ в сопоставляемых рядах

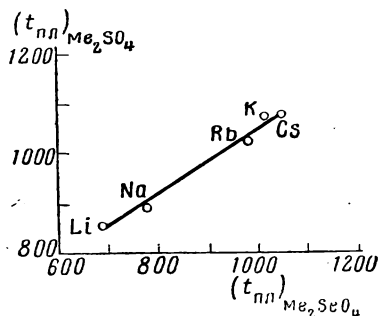


Рис. 58. Взаимосвязь между температурами плавления $t_{\text{пл}}$ ($^{\circ}\text{C}$) при $P = 1 \text{ атм}$ селенатов и сульфатов элементов подгруппы лития [175]

(линия А) четные и нечетные точки располагаются на двух линиях, при аналогичном ходе $t_{\text{пл}}$ (линия Б) эти линии сближаются, располагаясь, однако, на расстоянии, превышающем погрешность эксперимента; наконец, в случае, когда для обоих рядов зависимость $t_{\text{пл}} = f(n)$ является практически одинаковой, т. е. выражается плавными кривыми, линии $t_{\text{II}} - t_{\text{I}}$ практически сливаются в одну (В). Таким образом, только в последнем случае метод сравнительного расчета различных свойств в той форме, которой отвечает соотношение (I, 1), может быть использован для вычисления точек плавления. В остальных же случаях следует пользоваться его видоизменением, описанным выше и обусловленным особенностью хода точек плавления в гомологических рядах.

В заключение отметим, что возможность применения метода сравнительного расчета, и в частности уравнения (I, 65), для вычисления точек плавления неизученных веществ и уточнения недостаточно надежных значений этой величины в настоящее время ограничена скудностью и недостаточной точностью опытных данных. Для большинства гомологических рядов точные значения точек плавления известны для 5—6 первых членов

ряда, т. е. как раз для тех веществ, для которых еще не проявляется правильность чередования значений рассматриваемого свойства в молекулах с четным и нечетным числом CH_2 -групп, позволяющая воспользоваться уравнениями (I, 65) и (I, 69).

Температура плавления в рядах неорганических соединений меняется монотонно. Однако и в этом случае возможно немонотонное изменение. Один из таких примеров представлен на рис. 58. Он свидетельствует не только о том, что селенаты более легкоплавки, чем сульфаты (вследствие большей ковалентности первых по сравнению со вторыми), но и о возможном нарушении монотонности в значениях $t_{\text{пл}}$ в ряду $\text{K} - \text{Rb} - \text{Cs}$.

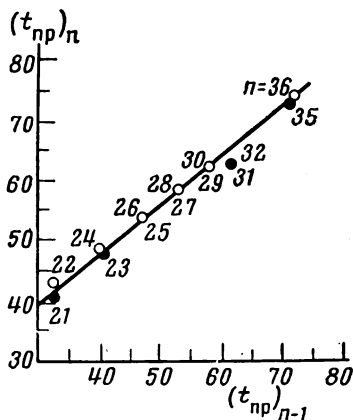


Рис. 59. Взаимосвязь между точками перехода $t_{\text{пр}}$ ($^{\circ}\text{C}$) n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ из α - в β -модификацию
○ — [214]; ● — [219]

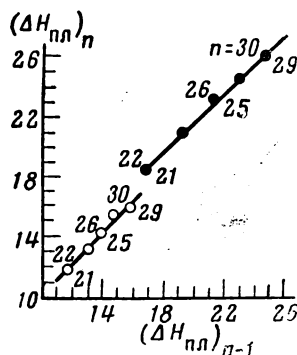


Рис. 60. Взаимосвязь между теплотами плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ (ккал/моль) при $P = 1$ атм α - и β -модификацией n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ [220]

Другим примером осциллирующего свойства в гомологических рядах служит температура перехода $t_{\text{превращ}}$ из одной кристаллической модификации в другую (см., например, [225]). Для этого свойства также действительна зависимость (I, 1) [226], принимающая в данном случае следующий вид:

$$(t_{\text{превращ}})_{\text{II}} = A_1 (t_{\text{превращ}})_{\text{I}} + B_1. \quad (\text{I}, 70)$$

Справедливость (I, 70) показана на рис. 59.

Соотношение (I, 1) можно распространить и на другие свойства. Рис. 60 иллюстрирует эту возможность на примере уравнений

$$(\Delta H_{\text{пл}}^{\alpha})_{\text{II}} = A_1 (\Delta H_{\text{пл}}^{\alpha})_{\text{I}} + B_1 \quad (\text{I}, 71)$$

и

$$(\Delta H_{\text{пл}}^{\beta})_{\text{II}} = A_1 (\Delta H_{\text{пл}}^{\beta})_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{I}, 72)$$

в которых сравниваются изменения энтальпии при переходе соответственно α - и β -модификаций n -алканов в жидкое состояние.

Примером соотношения (I, 1) может служить и уравнение

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\beta} = A_1 \Delta H_{\text{пл}}^{\alpha} + B_1; \quad (\text{I}, 73)$$

различие в свойствах α - и β -модификаций n -алканов проявляется в том, что экспериментальные данные (найденные по кривым нагревания образцов) образуют две линии, одна из которых относится к четным, а другая к нечетным членам ряда. Принадлежность же α - и β -модификаций к одному гомологическому ряду проявляется в том, что наклон прямых (I, 73) одинаков.

Другие примеры немонотонно изменяющихся свойств

Теперь обратимся к более сложным примерам немонотонности в изменениях свойств [231].

Остановимся прежде всего на случае немонотонности некоторых свойств элементов побочных подгрупп периодической системы элементов Д. И. Менделеева, вызванной так называемой вторичной периодичностью [232]. Этой особенности посвящен ряд работ [233—237], причем более всего немонотонность обнаруживается в теплотах образования [238—246]. На протяжении многих лет явление вторичной периодичности, несмотря на то, что оно охватывает большую совокупность свойств и веществ,

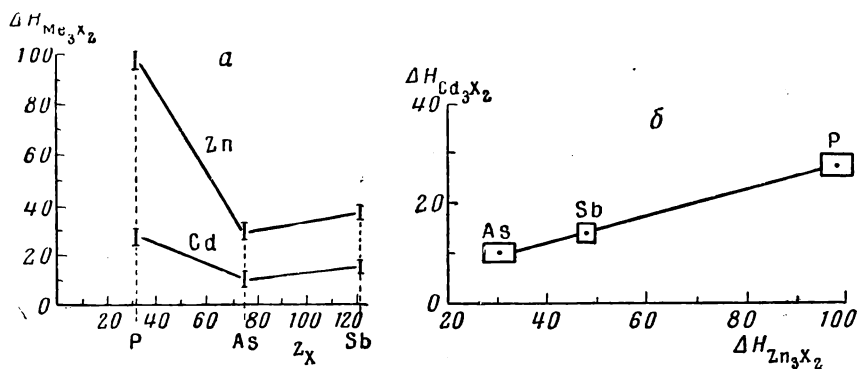


Рис. 61. Зависимость стандартной теплоты образования ΔH_{298}° (ккал/моль) Zn_3X_2 и Cd_3X_2 ($X=P, As, Sb$) от порядкового номера элемента z_X [255—258] (а) и взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) в рядах Zn_3X_2 и Cd_3X_2 ($X = P, As, Sb$) [254—258] (б)

почти не привлекало внимания исследователей; достаточно указать, что об этом явлении упоминалось лишь в единственной монографии [248]. Только в последние годы к нему вновь пробудился интерес. В работах С. А. Шукарева и его сотрудников [248—253] был дан теоретический анализ явления вторичной периодичности и накоплен обширный экспериментальный материал, подтверждающий правильность этого анализа на примере энергетических свойств различных веществ.

Однако во всех ранее проведенных исследованиях отсутствовали попытки количественной оценки рассматриваемого явления. Между тем, для этого можно воспользоваться соотношением (I, 1). Проиллюстрируем такую возможность на примере стандартных теплот образования ΔH_{298}° . Zn и Cd обладают близкими свойствами. Поэтому зависимость ΔH_{298}° их соединений с элементами главной подгруппы пятой группы от порядкового номера последних имеет аналогичный характер, как это видно из рис. 61, а. Поэтому в данном случае также невелико различие в степени проявления вторичной периодичности, что позволяет рекомендовать приближенное уравнение

$$(\Delta H_{298}^{\circ})_{Cd_3X_2} = 0,25 (\Delta H_{298}^{\circ})_{Zn_3X_2} + 2,4,$$

являющееся частным примером уравнения (I, 53); здесь $X = P, As, Sb$. Средняя погрешность расчета $(\Delta H_{298}^{\circ})_{Cd_3X_2}$ равна 0,3 ккал, в то время, как неточность опытных данных достигает 1,8—3,0 ккал. Достаточная надежность этого уравнения показана на рис. 61, б, на котором размер каждого прямоугольника соответствует вероятной погрешности значений ΔH_{298}° .

Такая же картина наблюдается и в случае галогенидов элементов III группы (рис. 62) и в рядах XO_2 и XF_6 , где $X = S, Se, Te$ [124].

В качестве другого, аналогичного случая немонотонности укажем на нарушения последовательности в значениях свойств веществ, обусловленные лантанидным сжатием. Примером такой немонотонности может служить ряд $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ (см., например, [259—261]). Лантанидное сжатие, связанное с заполнением $4f$ -ячеек, вызывая увеличение эффективного заряда атома золота, влечет за собой возрастание его энергии ионизации и как следствие — увеличение энергии решетки U соединений золота. И здесь обращение к (I, 1) позволяет оценить явление количественно, так как нарушение последовательности в ряду $\text{CuX} - \text{AgX} - \text{AuX}$,

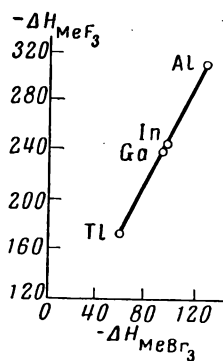


Рис. 62. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH°_{298} (ккал/моль) бромидов и фторидов алюминия, индия, галлия и таллия [3]

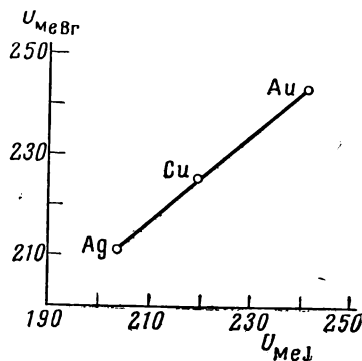


Рис. 63. Взаимосвязь между энергиями кристаллической решетки U (ккал/моль) в рядах MeBr и MeI ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Au}$) [262]

с одной стороны, не зависит от природы X , а с другой, — должно быть подобным для сходных X , например для галогенов. Поэтому, в частности, приближенное уравнение

$$U_{\text{MeBr}} = 0,88U_{\text{MeI}} + 31,8, \quad (\text{I}, 74)$$

где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$, приводит к удовлетворительным результатам (рис. 63): среднее отклонение в значениях U_{MeBr} составляет 1,0 ккал, максимальное — 1,5 ккал, в то время как вероятная погрешность данных, положенных в основу уравнения (I, 74), оценивается в 2—3 ккал [262].

Естественно, что применение в рассмотренных случаях каких-либо иных уравнений для расчета ΔH или U ($\Delta H_{\text{Me}_3\text{X}_2}$, U_{MeX}), например правила термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского [263], не может привести к удовлетворительным результатам.

Еще один пример. Как установил Г. Г. Диогенов, термический эффект реакций обмена (в частности, галогенного обмена [264, 265]) при данной паре катионов периодически изменяется в пределах группы системы Д. И. Менделеева. Выразить эту зависимость математически затруднительно, но обращение к соотношению (I, 1) и здесь приводит к удовлетворительным результатам, как показано на рис. 64.

Интересный пример сопоставления приведен на рис. 65. Аналогичный результат получается при непосредственном сравнении теплот образования ΔH° радикалов C_n (последние можно найти в справочнике [266]).

Применение сравнительного метода расчета для немонотонно изменяющихся свойств не ограничивается рассмотренными свойствами в гомологических рядах органических веществ и некоторыми энергетическими характеристиками неорганических соединений. К ним можно было бы прибавить, например, парциальные молярные объемы в бесконечно разбавленном вод-

ном растворе соединений подгруппы лития, в частности хлоридов и бромидов (рис. 66), степень распада молибдатов и вольфрамов этих же металлов (рис. 67), коэффициенты полимеризации в сходных рядах металлоорганических соединений (рис. 68).

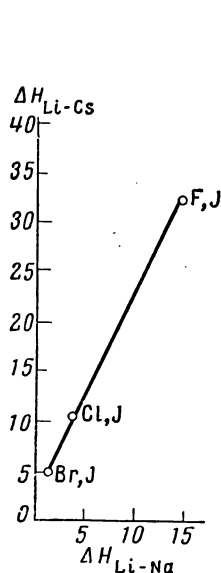


Рис. 64. Взаимосвязь между термическими эффектами ΔH (ккал) литиево-натриевого и литиево-цезиевого обменов [265]

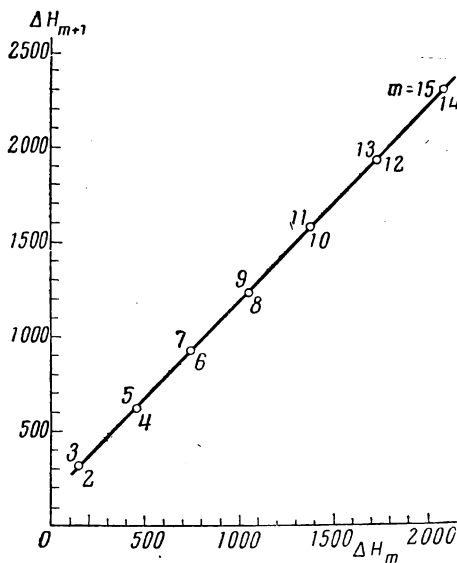


Рис. 65. Взаимосвязь между теплотами ΔH (ккал/моль) процессов полимеризации газообразного углерода [266]
 m C, $\gamma \rightarrow C_m$, γ

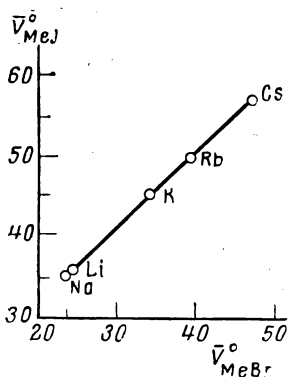


Рис. 66. Взаимосвязь между стандартными парциальными мольными объемами \bar{V}_2° (мл/моль) бромидов и йодидов элементов подгруппы лития в их водных растворах при 25° C [267]

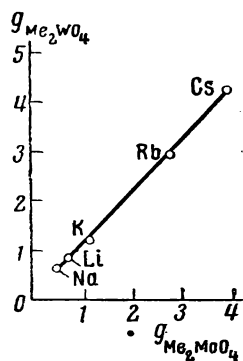


Рис. 67. Взаимосвязь между количествами g (мг) разложившихся молибдатов и вольфрамов металлов подгруппы цезия при 1200° C, времени нагревания 6 час. и навеске 0,2 г [268, 269]

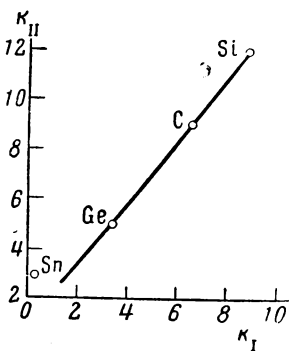


Рис. 68. Взаимосвязь между коэффициентами полимеризации $\text{CH}_3\text{XCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (I) и $(\text{CH}_3)_3\text{XCH}=\text{CH}_2$ (II), где X=C, Si, Ge, Sn [271]

Исследование термической устойчивости и летучести вольфрамов [268] и молибдатов [269] щелочных металлов показало, что для обеих групп соединений летучесть возрастает от Na_2EO_4 к Cs_2EO_4 , причем Li_2EO_4 по прочности уступает Na_2EO_4 . Немонотонный ход термической устойчивости объясняется малым размером Li^+ , оказывающего

поляризующее действие на ион ЭO_4^{2-} [268, 269]. Эта контрполяризация приводит к уменьшению прочности (по сравнению с $\text{Na}_2\text{ЭO}_4$).

В ряду $\text{Na}_2\text{ЭO}_4 - \text{K}_2\text{ЭO}_4 - \text{Rb}_2\text{ЭO}_4 - \text{Cs}_2\text{ЭO}_4$ термическая устойчивость растет, так как возрастает деформируемость катионов под действием анионов; это приводит к увеличению полярности связи и как следствие — к возрастанию летучести. Усиление связи O^{2-} с Me^+ за счет поляризации вызывает ослабление связи атома Э с одним из окружающих его атомов О, что приводит к возрастанию стремления к диссоциации ($\text{Me}_2\text{ЭO}_4 \rightarrow \text{Me}_2\text{O} + \text{ЭO}_3$) в каждом из этих рядов. Аналогичные результаты были получены и в работе Г.Б. Сейфер [270] при изучении $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN}_6)$. Сходство обоих рядов, обусловленное близостью свойств анионов ($r_{\text{MoO}_4^{2-}} = 3,45 \text{ \AA}$; $r_{\text{WO}_4^{2-}} = 3,52 \text{ \AA}$) и приводящее к симбатности хода термической устойчивости, позволяет рассчитывать на получение надежных значений при применении соотношения (I, 1). Это подтверждают данные, приведенные на рис. 67. Характер расположения точек на прямой обусловлен изложенным выше, а характер расположения прямой обусловлен тем, что $r_{\text{W}^{4+}} > r_{\text{Mo}^{4+}}$, вследствие чего ион WO_4^{2-} менее монолитен, чем ион MoO_4^{2-} .

При изучении термического разложения оксалатов [272] в ряду MeC_2O_4 ($\text{Me} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) была установлена немонотонность значений температур разложения. Параллелизм в значениях $t_{\text{разлож. оксалатов}}$ и $t_{\text{форматов}}$ позволяет предположить существование примерной линейной зависимости между ними. Однако оказалось, что точки легли на две прямые (рис. 69). Это можно объяснить тем, что механизм разложения этих солей различен: для Cu, Ni и Co — по схеме $\text{MeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Me} + 2\text{CO}_2$, для Zn, Fe и Mn — по схеме $\text{MeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MeO} + \text{CO} + \text{CO}_2$.

Использование графиков сравнительного расчета в случаях, подобных рассмотренным, целесообразно не только потому, что из них непосредственно видна степень точности соответствующих уравнений, но и потому, что по расположению точек на прямой можно судить о нарушении монотонности в значениях рассматриваемого свойства и о характере этого нарушения.

Следует подчеркнуть, что рассмотренные в этом разделе примеры не свидетельствуют о том, что погрешность сравнительного расчета всегда соизмерима с неточностью опыта, однако, вероятно, в большинстве случаев можно говорить если не о строго количественных, то, по крайней мере, о полуквантитативных оценках.

Так, сравнение значений теплот реакций ионов переходных металлов Me в ряду $\text{Mn}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ с образованием $[\text{Me en}_2]^{2+}$ и $[\text{Me trieu}]^{2+}$ [273] приводит к удовлетворительному результату.

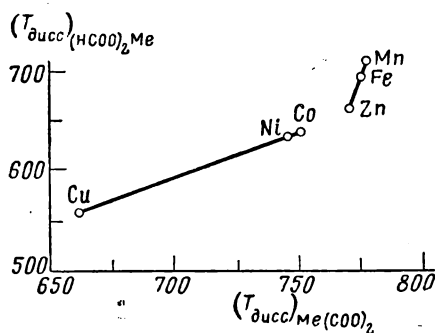


Рис 69. Взаимосвязь между температурами диссоциации $T_{\text{дисс}}$ (°K) некоторых оксалатов и формиатов [272]

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ОПИСАННОГО ПРИЕМА НА МОНОТОННО ИЗМЕНЯЮЩИЕСЯ СВОЙСТВА

Существует целый ряд свойств, которые в пределах каждого гомологического ряда меняются монотонно. Если исключить аддитивные свойства, то к ним следует отнести температуры кипения, показатели преломления, плотности, критические температуры и давления, темпера-

турные коэффициенты давления пара, поверхностное натяжение, теплоты испарения и некоторые другие¹.

Для вычисления значений этих свойств наряду со многими другими зависимостями можно воспользоваться соотношением (I, 1), т. е. сравни-

вать их значение в двух рядах сходных веществ. Но для таких свойств возможно и сравнение в пределах данного ряда путем попарного сопоставления значения G соседних членов [270 а], т. е. использования уравнения

$$G_{\text{нечетн}} = A_1 G_{\text{четн}} + B_1, \quad (\text{I}, 75)$$

тождественного (I, 66). На примере плотности уравнение (II, 75) иллюстрируется рис. 70.

Возможность применения (I, 75) обусловлена характером изменения G с n в гомологическом ряду и тем, что значения n образуют арифметическую прогрессию. Поэтому, в частности, независимо от того, приняты ли за аргумент значения G для четных членов ряда или для нечетных, точки оказываются на одной прямой.

Разумеется, расчет по уравнению (I, 75) приводит к приближенным результатам (исключение составляют аддитивные свойства); однако он тем

Рис. 70. Взаимосвязь между плотностями d_4^{20} (г/см³) в ряду n -алканов (n — число атомов углерода)

точнее, чем больше молекулярный вес гомолога, с которого начинается сопоставление. Иначе говоря, всегда можно указать на тот член ряда, начиная с которого это уравнение приводит к погрешности, меньше заданной (если ограничиться определенным числом веществ).

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ СООТНОШЕНИЯ (I, 1)

1

Первый предельный случай рассматриваемого метода сравнительного расчета отвечает соотношению вида:

$$G_{\text{II}} = G_{\text{I}} + B_1 \cdot \frac{n}{x} \quad (\text{I}, 76)$$

Следовательно, он соответствует независимости различия в значениях свойств веществ от природы несовпадающих частей каждой из пар молекул в двух рядах. В этом случае линии на чертеже типа рис. 2 будут эквидистантны, и поэтому на чертеже типа рис. 3 параллельны. К пределу, отвечающему соотношению (I, 76), приближаются зависимости, выражающие взаимосвязь между свойствами веществ, в которых атомы (группы атомов), отличающие соединения одного ряда от соединений другого ряда, очень близки по свойствам.

Так, (I, 76) описывает взаимосвязь между точками кипения $(\text{CH}_3)_2\text{BX}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). В данном случае на основании

¹ Как недавно показал В. А. Комаров [270б], осцилляция величины физических констант в зависимости от четности и нечетности числа атомов имеет место и в случаях, считавшихся классическим примером аддитивности.

опытных данных (см., например, [274]), $B_1 = 6,02^\circ$. Это позволяет предсказать неизвестную точку кипения $(C_2H_5)_2BJ$ ($24,96^\circ C$).

Соотношение (I,76) совершенно строго описывает свойства электролитов в разбавленных (теоретически в бесконечно разбавленных) растворах, где исключается поляризация и другие явления, в которых проявляется специфическая особенность ионов. Оно в косвенной форме свидетельствует о полной диссоциации электролита и о независимости свойств ионов друг от друга. К числу этих свойств относятся электропроводность, объем, внутренняя энергия, изохорная и изобарная теплоемкости, изохорный и изобарный потенциалы, энтропия, энергия, энтальпия сольватации, теплопроводность и некоторые другие свойства (см., например, [275]).

Так, например, закон Кольрауша о независимом движении ионов [276] соответствует применению (I, 76) к случаю, когда $G = \lambda_\infty$ и когда (I, 76) принимает вид уравнений

$$(\lambda_\infty)_{K,A} = (\lambda_\infty)_{K,A} + B'_1$$

и

$$(\lambda_\infty)_{KA_1} = (\lambda_\infty)_{KA_2} + B''_1,$$

причем B'_1 не зависит от природы A, а B''_1 — от природы K.

Так называемый закон постоянных разностей или закон модулей, сформулированный в виде эмпирического правила Фавром и Зильберманом [277] (см. также [278]), соответствует соотношению (I, 76) для $G = \Delta H_\infty$. Аддитивность коэффициентов теплопроводности, установленную И. И. Рузавиным [279], также можно свести к (I, 76)¹.

Как показали И. Н. Годнев, А. М. Александровская и А. С. Свердлин [281], взаимосвязь между силовыми постоянными k_q и k_e молекул XY_4 и XY ($Y = Cl, Br, J$) в первом приближении для элементов подгруппы IVB выражается уравнением (I, 76), в котором $B_1 = 0,4$.

В работе [68] упомянуто о применимости уравнения вида (I, 76) для межатомных расстояний в молекулах; в этом случае каждому атому можно приписать некоторый эффективный постоянный радиус. Авторы отмечают, что эта закономерность имеет широкое значение, если ввести представление о рядах связей различного типа (или подгрупп), в которых также наблюдается линейное изменение межатомных расстояний.

Для расчета теплот образования гидроперекисей было предложено воспользоваться уравнением (I,76), в котором I — ROH, II — ROOH и $B_1 = 23$ [142]. Последняя величина равна $0,5 (\epsilon_1 + \epsilon_2 + E_{O-O})$, где ϵ_1 — энергия сопряжения радикала HO_2^+ , ϵ_2 — энергия перехода молекулы O_2 , получаемая при отрыве H от HO_2^+ в реальном устойчивом состоянии. В [142] отмечается, что постоянство величин $(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ для различных соединений и применимость уравнения $\Delta H_{ROOH} = \Delta H_{ROH} + 23$ позволяет предсказать значения ΔH неизученных гидроперекисей и на их основании рассчитать энергию разрыва связей O—O. С помощью этого же уравнения можно рассчитать энергию сопряжения перекисного радикала для случая, когда A_2 определимо по теплоте реакции $R + O_2 = RO_2$, а также проанализировать структуру ряда поликислородных соединений.

Примером (I, 76) в функциональных шкалах может служить зависимость

$$\lg G_{II} = \lg G_I + B_1, \quad (I,77)$$

в том числе уравнение

$$\lg K_{II} = \lg K_I + B_1, \quad (I,78)$$

в котором сравниваются константы равновесия.

¹ Здесь уместно отметить, что иногда отождествляют соотношение (I, 1) и его частный случай — соотношение (I, 76) [280].

. К (I, 78) относится, в частности, и уравнение Брёнстеда [282], выражающее зависимость кислотно-основного равновесия от свойств среды. Изменение силы заряженных и незаряженных кислот при переходе от одного растворителя к другому выражается уравнением [283]

$$pK_{\Pi} = pK_1 + B_1, \quad (I, 79)$$

где $pK = -\lg K_{\text{дисс}}$ (см. рис. 71 [283]). Постоянство B_1 в (I, 79), как показал Н. А. Измайлов [187], соблюдается лишь для кислот одного химического типа (например, всех карбоновых, всех фенолов и т. д.) и для родственных растворителей.

М. И. Кабачник [284] распространил развитую Брёнстедом [282] и Н. А. Измайловым [187] теорию кислотноосновного протолитического равновесия на таутомерное, показав возможность применения уравнения (I, 79) к константам таутомерного кетозольного равновесия. В дальнейшем он подтвердил возможность применения уравнения (I, 79) для определения влияния растворителя на положение таутомерного равновесия в различных рядах органических соединений [285, 286 (см. также [287]).

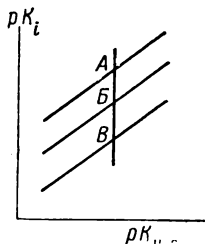


Рис. 71. Взаимосвязь между pK катионных (А), незаряженных (В) и анионных (В') кислот в двух растворителях (схема) [283]

Можно было бы привести целый ряд работ, где рассматривается это уравнение (или его аналоги). Так, его можно иллюстрировать данными по изучению таутомерии в апротонных средах [288].

Если применение уравнения (I, 76) для разбавленных растворов приводит к точным результатам, то использование его для свойств твердых веществ может дать лишь приближенные результаты (это отмечал еще Н. Н. Бекетов [289] для теплот образования). Однако, если применять это уравнение для очень близких по свойствам рядов, учитывая при этом невысокую точность опытных данных, то часто получаются удовлетворительные результаты.

Так, в первом приближении можно считать, что разница в теплотах образования MeY_2 и MeX_2 (для переходных металлов в ряду $\text{Mn} - \text{Zn}$, т. е. для середины четвертого периода), где X и Y — галоген (исключая F), гидроксил или анион кислородсодержащей кислоты, не зависит от природы Me [290]. Это позволило К. Б. Яцимирскому [290] исправить значение ΔH_{298}° для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, рекомендовав вместо $-115,1 \text{ ккал/моль}$ [3] — 123 ± 2 , а также оценить значение стандартной молярной теплоты образования для ряда неизученных солей: $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ — 208 ± 2 ; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ — 106 ± 2 ; NiCO_3 — 176 ± 2 . Можно допустить, что разность в стандартных теплотах образования селенатов и сульфатов постоянна [175]. Однако эти и другие (см., например, [291, 292]), примеры распространения закона постоянных разностей не являются очень точными. Так, если

$$\Delta H_{\text{ScO}_4^{2-}, \text{aq.}}^\circ - \Delta H_{\text{SO}_4^{2-}, \text{aq.}}^\circ = 71,6 \pm 0,2,$$

то

$$\Delta H_{\text{Me}^2 + \text{ScO}_4^{2-}} - \Delta H_{\text{Me}^2 + \text{SO}_4^{2-}} = 70,5 \pm 3,0 \text{ [175]},$$

причем только для двух из двадцати двух пар солей $\Delta(\Delta H) > 71,6 \text{ ккал}$. Велик разброс и в значениях $\Delta H_{\text{КХ}} - \Delta H_{\text{NH}_4\text{Х}}$: если для F^- $\Delta(\Delta H)$ составляет 22,9, то, например, для ClO_4^- — достигает 34,2 ккал. Как видно из рис. 72, выделение более близких веществ позволяет уточнить результаты. При этом (I, 76) фактически переходит в (I, 1). Эта возможность связана с достоверностью данных для галогенидов (выпадение F обусловлено тем, что соли находятся не в бесконечно разбавленном растворе).

Высокую точность применения (I,76) для сопоставления микросвойств подтверждает практическая независимость разности в значениях межатомных расстояний для PtMe и PdMe (Me = Ca, Sr, Ba) [293] и для MeSi и MeGe [294].

Возможны случаи, когда (I, 76) будет справедливо и для немонотонно изменяющихся свойств. Примером этого может служить аддитивность свободных энергий активации газофазных свободнорадикальных реакций, установленных в работе [295]. Была найдена линейная зависимость между свободной энергией активации реакции данного радикала с различными молекулами и молекулярными инкрементами свободной энергии активации.

2

Второму предельному случаю отвечает соотношение

$$G_{II} = A_1 G_I. \quad (I,80)$$

Примером этого соотношения, являющегося простейшим видом линейной зависимости — пропорциональности¹, может служить, в частности, взаимосвязь между плотностями в двух группах веществ

$$d_{II} = A_1 d_I. \quad (I,81)$$

которая оказывается справедливой для некоторых рядов изологов [296].

А. Н. Баратов [297, 298], применив метод сравнительного расчета для вычисления нижних концентрационных пределов воспламенения $c_{пред}$, нашел, что

$$(c_{пред})_{II} = A_1 (c_{пред})_I; \quad (I,82)$$

здесь сравниваются ($c_{пред}$) в гомологических рядах *n*-алканов и *n*-спиртов (или формиатов и ацетатов).

Примером (I, 80) в функциональных шкалах может служить зависимость

$$\lg G_{II} = A_1 \lg G_I, \quad (I,83)$$

в частности

$$\lg K_{II} = A_1 \lg K_I. \quad (I,84)$$

Можно привести примеры, когда (I, 80) непосредственно следует из (I, 1) не потому, что в последнем $B_1 = 0$, а потому что для двух рядов веществ (процессов) свободные члены уравнений вида (I, 1) одинаковы. Так, если для реакции двух рядов веществ с радикалами R_1 и R_2 справедливы уравнения вида (I, 64), то, решив их совместно, получаем зависимость

$$\lg \frac{K_{R_1 A_i}}{K_{R_1 A_0}} = A_2 \lg \frac{K_{R_2 A_i}}{K_{R_2 A_0}}$$

являющуюся уравнением Шварца. В этом уравнении сравнивается относительная реакционная способность двух групп реакций.

¹ Следует обратить внимание на то, что вид уравнения, отвечающего предельному случаю соотношения (I, 1), зависит от характера шкал. Действительно, если (I, 80) соответствует случаю, когда в (I, 1) $B_1 = 0$, то (I, 80) в логарифмических шкалах тождественно логарифмическому варианту (I, 1), т. е. соотношению (I, 16), когда в нем $A_1 = 1$.

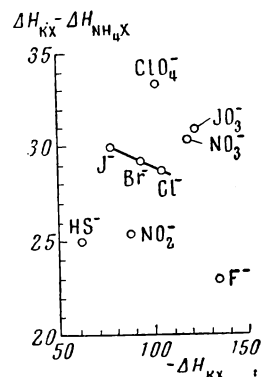


Рис. 72. Взаимосвязь между разностями стандартных теплот образования ΔH°_{298} (ккал/моль) некоторых солей калия и аммония и стандартными теплотами образования солей калия [3]

Возможны случаи подобных соотношений и для комплексных свойств (см., например, [299]).

Пропорциональность изобарных потенциалов образования окислов празеодима и церия, отмечаемая в работе [28], отвечает уравнению (I, 84).

3

Рассмотрим в заключение примеры, когда в (I, 1) можно одновременно применять $A_1 = 1$ и $B_1 = 0$, т. е. когда это соотношение превращается в

$$G_{II} = G_I. \quad (I, 85)$$

Это условие соблюдается редко, так как относится к случаям очень большого сходства веществ в обоих рядах. Ему отвечают, например, равенства

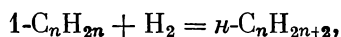
$$\Delta H_{II} = \Delta H_I, \quad (I, 86)$$

$$\Delta Z_{II} = \Delta Z_I \quad (I, 87)$$

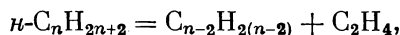
и

$$K_{II} = K_I, \quad (I, 88)$$

где K — константа равновесия. Эти уравнения можно применить, например, к процессам гидрирования [300]:



и



если $n \geq 6$.

Другой пример. Близость энергетических свойств PrO_x и TbO_x , обусловленная тождественностью внешних электронных оболочек Pr и Tb, проявляется, в частности, в том, что различия в стандартных теплотах образования этих веществ [301, 302] практически не зависят от величины x , т. е.

$$\Delta H_{PrO_x} = \Delta H_{TbO_x}, \quad (I, 89)$$

где $x = 1,5 \div 1,8$ (изученный интервал составов). Поэтому в соответствии со значением ΔH_{PrO_2} , найденным в [303], можно рекомендовать величину $\Delta H_{TbO_2} \approx 232,9$ ккал/моль. К менее точным результатам, но для практических целей достаточно надежным, приводит примерное равенство стандартных теплот образования окислов и первых оксихлоридов, установленное в [304].

ОБ ОБОСНОВАНИИ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ

1

Рассмотрим теперь те зависимости, с помощью которых можно обосновать некоторые соотношения вида (I, 1).

К группе зависимостей, из которых непосредственно следует (I, 1), относятся уравнения вида

$$G = a + b \cdot g, \quad (I, 90)$$

являющиеся частным примером (I, 4) при $\phi(g) = g$. Наиболее широкое применение оно находит в случае гомологических рядов, так как для них многие свойства, — если исключить первые гомологи, могут быть описаны линейным уравнением

$$G = a + b \cdot n, \quad (I, 91)$$

где n — число групп CH_2 в алкильном радикале. К таким свойствам относятся характеристики веществ в стандартном состоянии (теплоемкость,

энтальпия, энтропия, изобарный потенциал образования, теплоты образования, сгорания, парообразования), скорость звука, паракор, рефракция, объем, критический объем, константы в уравнения ван-дер-Ваальса и некоторые другие (см. рис. 73).

Для ряда свойств в (I, 91) величину G следует выражать в функциональной шкале. Так, для давления насыщенного пара $G = \lg P$ (см., например, [307]). Уравнение вида (I, 91) широко применяется для расчета теплот образования ([307—315] и др.), энтропий, изобарных потенциалов образования [160, 316—318] и других свойств высших гомологов различных углеводородов (см. также [17, 319—322, 323, 324]).

Одним из многих примеров (I, 91), где $G = V$, может служить уравнение, рекомендованное в [325]. Связи между аддитивными свойствами в отдельных гомологических рядах посвящена работа [326].

В работе [327], посвященной аддитивности некоторых энергетических величин в нормальных алкильных соединениях, подчеркивается, что сведения о вкладе отдельных групп в теплоты парообразования, сублимации и растворения могут оказаться полезными при рассмотрении вопросов, связанных с полимерами.

Следует иметь в виду, что из аддитивности одних свойств непосредственно вытекает аддитивность некоторых других. Так, при справедливости для изобарного потенциала уравнения вида (I, 91), т. е.

$$Z = a + b \cdot n, \quad (\text{I, 92})$$

где n — число CH_2 -групп в углеводородном радикале, в соответствии с термодинамическим уравнением

$$S = - \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I, 93})$$

находим, что

$$S = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P - n \left(\frac{\partial b}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I, 94})$$

или

$$S = a' + b' \cdot n.$$

Из уравнений (I, 92) и (I, 93) в сочетании с термодинамическим уравнением

$$H = Z + TS \quad (\text{I, 95})$$

получаем

$$H = a + bn + Ta' + Tb'n = (a + Ta') + (b + Tb'n)$$

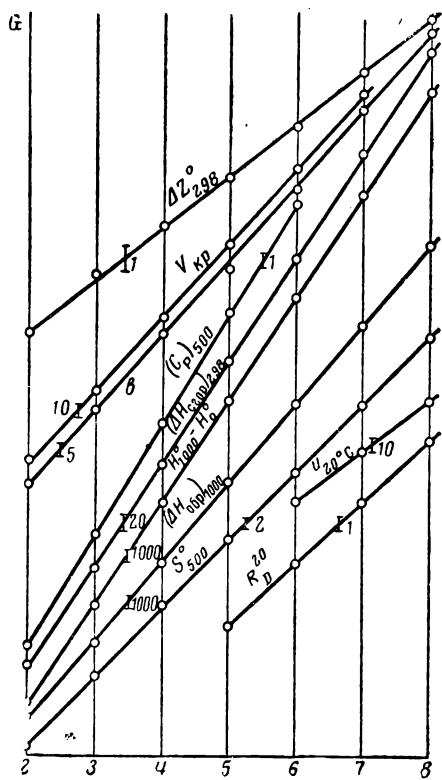


Рис. 73. Зависимость между значениями некоторых аддитивных свойств G и числом атомов углерода n в гомологическом ряду n -алканов

ΔZ_{298} (ккал/моль) — стандартный изобарный потенциал при 25° С [213]; V_{kp} (см³/моль) — критический объем [305]; γ (см³/моль) — константа уравнения ван-дер-Ваальса [305]; C_p (кал/моль·град) — изобарная теплоемкость при 500° К [213]; $(\Delta H_{scor})_{298}$ (ккал/моль) — стандартная теплота сгорания при 25° С [213]; $H_{1000} - H_{298}$ (ккал/моль) — изменение стандартной энтальпии при нагревании от 298 до 1000° К [152]; $(\Delta H_{обр})_{1000}$ (ккал/моль) — теплота образования при 1000° К [213]; S_{500} (в. е.) — стандартная энтропия при 500° К [213]; $u_{20^\circ \text{C}}$ (м/сек) — скорость ультразвука при 20° С [306]; R_D^{20} (см³) — молярная рефракция при 20° С [213]. Вертикальный отрезок, пересекающий каждую прямую, показывает масштаб

или

$$H = a'' + b'' \cdot n. \quad (\text{I, 96})$$

Из последнего уравнения вытекает аддитивность теплот образования и теплот сгорания. Из (I, 96) и уравнения

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I, 97})$$

следует, что

$$C_P = \left(\frac{\partial a''}{\partial T} \right)_P + n \left(\frac{\partial b''}{\partial T} \right)_P$$

или

$$C_P = a''' + b''' n. \quad (\text{I, 98})$$

Уравнение, аналогичное (I, 98), можно получить и для изохорной теплоемкости.

Применение (I, 91) не ограничено органическими соединениями. Если ему придать вид

$$G = a + bM, \quad (\text{I, 99})$$

где M — молекулярный вес, то можно указать примеры его применения и к неорганическим веществам. Так, Бильтц [328] нашел, что уравнение (I, 99) справедливо в отношении объемов некоторых твердых неорганических соединений, Робинсон и Скотт [329] показали его правильность для поверхностного натяжения неорганических веществ.

Различные случаи применения (I, 90) рассмотрены в монографиях (см., например, [330]). Из исследований последних лет необходимо упомянуть работы П. Г. Маслова и А. Е. Луцкого.

П. Г. Маслову принадлежат многочисленные исследования [308, 325, 330а — 341], в которых на основании спектральных данных развиты методы расчета термодинамических функций (теплоемкости, изобарных потенциалов и теплот образования) в гомологических рядах. Расчетом были охвачены ряды n -алканов, 1-алкенов, 1-алкинов, n -алкилбензолов, n -алкинцикланов и некоторые другие. Исходя из сформулированного им обобщенного принципа аддитивности («термодинамические и некоторые иные свойства органических соединений в первом приближении аддитивны по всем видам взаимодействия»), П. Г. Маслов вывел уравнения, выражающие зависимость указанных свойств от температуры и числа атомов углерода; если исключить первые члены каждого гомологического ряда, то при $T = \text{const}$ эти формулы совпадают с уравнением (I, 91).

Ю. П. Маслов рекомендовал приближенные уравнения вида (I, 99) для расчета характеристик плавления и парообразования отдельных неорганических соединений (галогениды некоторых элементов и их кристаллогидраты) [342].

А. Е. Луцкий [296, 343—346] обратил внимание на то, что уравнение (I, 91) только в тех случаях приводит к достаточно удовлетворительным результатам, когда оно применяется к изологам. Под изологами подразумевается ряд веществ, в состав которых, помимо общей части, входят элементы одной и той же подгруппы и которые по микросвойствам отличаются в основном только массой (при практически одинаковой полярности, дипольным моментам и другим микросвойствам). В изологических рядах уравнение (I, 91) соблюдается в отношении плотности, модуля расширения, вязкости, поверхностного натяжения, температур кипения и плавления, внешней теплоты парообразования (во всех случаях $b > 0$) и удельной теплоемкости жидкостей ($b < 0$).

Необходимо подчеркнуть, что проверкой надежности уравнения (I, 91) в каждом конкретном случае может служить характер расположения точек на $G_{II} - G_I$ -прямой. Если бы это уравнение было абсолютно точным,

т. е. аддитивность соблюдалась бы для всех веществ каждого из сопоставленных рядов, то точки на прямой, отвечающей соотношению (I, 1), лежали бы на одинаковом расстоянии друг от друга (конечно, при условии, что не будет пропущена ни одна из пар веществ).

Для расчета нескольких свойств в гомологических рядах органических соединений были рекомендованы уравнения вида

$$G = a + \frac{b}{M}, \quad (\text{I, 100})$$

где для данного свойства a — универсальная постоянная, независимая от природы ряда и равная предельному значению $G_{M=\infty}$. Это уравнение было предложено для вычисления плотности d (при $t = 20^\circ \text{C}$; $a = 1/0,857$) [347], значений $\sqrt[3]{V}/\rho$ ($a = 13,56$) [348], внутреннего давления $P_i = \Delta U_{\text{пар}}/V$ [349], коэффициента адиабатной сжимаемости β ($a = 44,9$) [350].

Запишем уравнение (I, 100) для двух изомерных гомологических рядов (например, для n -алканов и 2-метилалканов). Тогда сопоставляя их свойство G таким образом, чтобы каждый раз соблюдалось условие $M_I = M_{II}$, получим соотношение (I, 1), в котором

$$A_1 = \frac{b_{II}}{b_I} \text{ и } B_1 = a(1 + A_1).$$

Можно привести и другие примеры, когда справедливость (I, 1) для тех или иных свойств в тех или иных рядах веществ можно связать с различными уравнениями (см., например, [101]).

Так, в работе [351] для теплоты образования соединений двух элементов, находящихся в одноатомном газообразном состоянии, было рекомендовано уравнение

$$\Delta H = a + b \cdot n_{\text{эл}}, \quad (\text{I, 101})$$

где $n_{\text{эл}}$ — число электронов. Из уравнения (I, 101) непосредственно следует один из частных случаев (I, 52).

Уравнение

$$G = A_1 G_{\text{ин. газ}} + B_1, \quad (\text{I, 102})$$

соответствующее ряду соединений, переменный атом которых изоэлектронен инертному газу, можно рассматривать не только как зависимость вида (I, 1), но и как источник такого рода зависимостей. Это уравнение было рассмотрено в ряде работ [352—363], в частности в [352] оно было проверено для многих свойств, в том числе для объемов, точек кипения, критических температур, рефракций и других.

Еще один пример. Из линейной зависимости между длинами C — C - и C = C-связей с одной стороны и числом соседних атомов, установленной в [364], непосредственно следует уравнение вида (I, 25).

Рассмотрим теперь случаи, когда справедливы уравнения вида (I, 76). Это будет тогда, когда коэффициенты наклона G — g -прямых для обоих рядов будут совпадать.

Так, приняв, что для газообразных соединений типа $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{Y}$ при $n > 3$ справедливо уравнение

$$\Delta H_{\text{обр}} = a + bn, \quad (\text{I, 103})$$

где a — постоянная, характеризующая функциональную группу Y, и b — величина, одинаковая для всех гомологических рядов (см., например [300]), получим

$$\Delta H_{II} = \Delta H_I + B_1, \quad (\text{I, 104})$$

где

$$B_I = a_{Y_2} - a_{Y_1}. \quad (\text{I, 105})$$

Условию соблюдения (I, 76) соответствует, в частности, и случай, когда данное свойство $S - H$ - и $S - C$ -связей (для алканов) зависит лишь от того, какому влиянию подвергаются эти связи со стороны ближайших атомов. Другими словами, одним из примеров соблюдения соотношения (I, 76) будут те свойства гомологических групп углеводов, для которых приводит к точным результатам метод, разработанный в исследованиях В. М. Татевского с сотрудниками [365—369] и обобщенный в монографиях [370, 371].

Для таких свойств в уравнении (I, 91) коэффициент b не зависит от природы ряда (к ним относятся, в частности, стандартные теплоты сгорания; см., например, [372]). Этот вывод непосредственно следует из уравнения (I, 10).

Справедливость уравнения (I, 76) для бесконечно разбавленных растворов электролитов (см. стр. 57) является следствием того, что в таких растворах, согласно теории электролитов, многие их свойства являются аддитивными по отношению к свойствам ионов. Действительно, если обозначить через G_{KA} , G_K и G_A соответственно значения свойства G для одного грамм-эквивалента электролита и ионов, то

$$G_{KA} = G_K + G_A. \quad (I, 106)$$

Записав это равенство для веществ K_1A_1 , K_2A_1 ; K_1A_2 , K_2A_2 ; K_1A_3 , K_2A_3 и т. д. и вычитая из уравнений для K_1A_i соответствующие уравнения для K_2A_i , получим

$$G_{K_1A_1} - G_{K_2A_1} = G_{K_1A_2} - G_{K_2A_2} = G_{K_1A_3} - G_{K_2A_3} = \dots = G_{K_1} - G_{K_2}.$$

Проведя аналогичный расчет с K_iA_1 и K_iA_2 и обобщив найденные результаты, приходим к выводу, что в бесконечно разбавленных растворах разность эквивалентных значений какого-либо свойства любых пар электролитов, имеющих одинаковый анион (катион), но разные катионы (анионы), является величиной постоянной и не зависящей от природы анионов (катионов).

Таким образом, это положение представляет собой один из примеров соотношения (I, 76), являющегося, в свою очередь, частным случаем (I, 1), когда в нем $A_1 = 1$.

Еще один пример. Из линейной зависимости теплот гидратации ионов щелочных металлов и галогенов от их обратного радиуса [373] непосредственно вытекает соотношение (I, 1) для данного свойства.

Говоря, в частности, о применении (I, 76) для случая, когда $G = V$, к кристаллическим соединениям, следует помнить не только о приближенном соблюдении аддитивности объемов (в этом случае), но и о сказанном на стр. 14. Так, близость свойств изоструктурных (изомерных) соединений нарушается, например, в результате проявления водородной связи. Она приводит к нарушению равенства $\Delta V = \text{const}$, в частности, в гомологических рядах, так как образование водородной связи вызывает увеличение плотности (см. [374]).

2

Необходимо обратить внимание на следующие два обстоятельства. Нередко переход от уравнения $G = f(g)$ к соотношению (I, 1) приводит к выигрышу точности. Это означает, что неточность первого вовсе не свидетельствует о неприменимости второго.

Вот несколько примеров. Хотя из уравнения вида (I, 102), записанного для двух рядов, непосредственно следует (I, 1), однако только факт вывода (I, 1) из уравнения (I, 105) не может служить доказательством справедливости последнего. Следует иметь в виду, что применение «жесткой»

шкалы ($G_{\text{ин. газ}}$) не всегда дает достаточно удовлетворительные результаты, так как параллелизм в свойствах различных веществ и инертных газов ограничен. В таких случаях переход к соотношению вида (I, 1) приводит к выигрышу точности. Так, например, если зависимость

$$t_{\text{пл}} = a + b(t_{\text{пл}})_{\text{ин. газ}}, \quad (\text{I, 107})$$

рекомендованная в [355], приводит лишь к ориентировочным результатам (см. рис. 74,а)¹, то уравнение

$$(t_{\text{пл}})_{\text{GeX}_4} = A_1(t_{\text{пл}})_{\text{SiX}_4} + B_1 \quad (\text{I, 108})$$

дает вполне удовлетворительные результаты (рис. 74,б). Тот же вывод относится и к температурам плавления в рядах SnX_4 — TiX_4 , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{X}$ — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$ и температурам кипения o - и $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ (везде $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$)

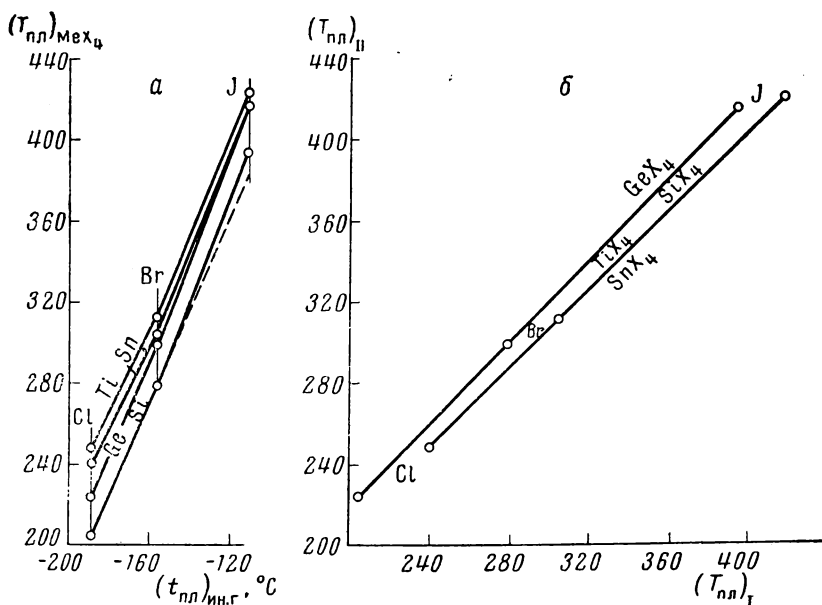


Рис. 74. Взаимосвязь между температурами плавления $T_{\text{пл}}$ (°K) при $P = 1 \text{ атм}$ [222]

а — инертные газы и некоторые галогениды кремния, германия, олова и титана;
б — галогениды олова — галогениды титана и галогениды кремния — галогениды германия

и $\text{NH}—\text{NH}_2$ и т. д. Это объясняется тем, что в перечисленных группах веществ степень отклонения от (I, 103) практически одинакова. Не приходится говорить о том, что применение (I, 103) для некоторых свойств вообще исключено (например, для расчета дипольных моментов), в то время как соотношение (I, 1) остается справедливым.

Другой пример. Хотя соотношение вида (I, 1) справедливо для всех свойств, для которых действительны уравнения аддитивности (I, 90), (I, 91) или (I, 99), однако обратный вывод неверен. Так, применение (I, 90) в виде уравнения

$$G = a + b \cdot n_r, \quad (\text{I, 109})$$

где n_r — число молекул вещества (H_2O , NH_3 и т. д.) в смешанных соединениях, было рекомендовано П. Г. Масловым [375] для расчета ΔH_{298}° ,

¹ На примере SiX_4 из сравнения положения сплошной и пунктирной линий видно, сколь велика погрешность вычисления по уравнению (I, 107).

ΔZ_{298}° , S_{298}° и $(C_p)_{298}$ различных неорганических соединений, в частности кристаллогидратов. При этом было установлено, что для сходных веществ b одинаково. В частности, для аммиаков $\text{LiX} \cdot m\text{NH}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) были рекомендованы [375] уравнения

$$-\Delta H_{\text{LiCl} \cdot m\text{NH}_3} = 106,6 + 19 m, \quad (\text{I}, 110)$$

$$-\Delta H_{\text{LiBr} \cdot m\text{NH}_3} = 96,6 + 19 m, \quad (\text{I}, 111)$$

$$-\Delta H_{\text{LiJ} \cdot m\text{NH}_3} = 83,9 + 19 m. \quad (\text{I}, 112)$$

Уравнение (I, 109) и, в частности, уравнения (I, 110—112) в принципе являются приближенными, так как в общем случае присоединение последующих молекул к сольвату сопровождается меньшим энергетическим эффектом, чем присоединение предыдущих молекул (в частности, присоединение второй молекулы воды к одноводному гидрату связано с меньшим выделением тепла, чем присоединение первой молекулы воды к безводному соединению)¹.

Переход же к уравнениям

$$\Delta H_{\text{LiBr} \cdot n\text{NH}_3} = A_1 \Delta H_{\text{LiCl} \cdot n\text{NH}_3} + B_1 \quad (\text{I}, 113)$$

и

$$\Delta H_{\text{LiJ} \cdot n\text{NH}_3} = A_1 \Delta H_{\text{LiCl} \cdot n\text{NH}_3} + B_1, \quad (\text{I}, 114)$$

как это видно при сопоставлении рис. 75,а и 75,б, приводит к выигрышу точности, что является результатом примерно одинакового характера уменьшения $\Delta(\Delta H)$ с возрастанием n в каждой паре

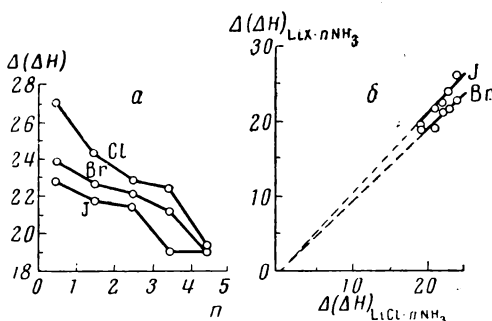


Рис. 75. Зависимость разностей значений стандартных теплот образования $\Delta(\Delta H)$ (ккал/моль) аммиаков $\text{LiX} \cdot n\text{NH}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) и LiX от числа молей NH_3 (а) и взаимосвязь между значениями $\Delta(\Delta H)$ для $\text{LiX} \cdot n\text{NH}_3$ ($X = \text{Br}, \text{J}$) и $\Delta H_{\text{LiCl} \cdot n\text{NH}_3}$ (б) [3]

рядов. Увеличение точности при переходе от (I, 109) к (I, 1) будет тем большим, чем ближе друг к другу свойства сопоставляемых рядов.

Уравнение (I, 99) не всегда дает удовлетворительный результат. Так, будучи применено для $G = t_{\text{н.т.к}}$ к рядам $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{X}$ и $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{X}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) [346], оно приводит для $X = \text{Cl}, \text{Br}$ и J к средней ошибке в $1,2^\circ$, но для $X = \text{F}$ ошибка превышает 30° . Переход же к (I, 33) приводит к средней погрешности расчета для всех соединений $\sim 0,8^\circ$.

По-видимому, и переход от уравнения

$$\Delta H (\text{ккал/г-экв}) = a + bz, \quad (\text{I}, 115)$$

где z — порядковый номер элемента, a и b — постоянные для однотипных соединений [377]), к уравнению (I, 76) также будет связан с выигрышем точности.

И еще один пример. Если бы правило Писаржевского — Вальдена

$$\lambda_{\infty\eta} = \text{const} \quad (\text{I}, 116)$$

относилось к числу точных, то, записав его для двух растворителей, можно было бы получить

$$(\lambda_{\infty\eta})_{\text{II}} = (\lambda_{\infty\eta})_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{I}, 117)$$

¹ В качестве примера укажем, что процесс $\text{Me}^{2+}\text{S}(\text{Se})\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ сопровождается тепловым эффектом, в 1,5—2 раза большим, чем процесс $\text{Me}^{2+}\text{S}(\text{Se})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (что можно связать и с неаддитивностью объемов в подобных процессах) (см., например, [376]).

что, однако, противоречит опытным данным. Приняв же в уравнении (I, 117) $A_1 \neq 1$, получаем удовлетворительное совпадение с опытом.

Таким образом, отказ от допущения, что разница в значениях свойств соответствующих членов двух рядов является величиной постоянной, может служить источником уточнения различных уравнений.

В связи с изложенным вновь следует подчеркнуть важность вопроса о характере расположения точек на $G_{II} - G_I$ -прямых, так как в нем проявляется та $G - g$ -зависимость, которая фактически лежит в основе конкретного вида соотношения (I, 1); таким образом, удается оценить степень точности описанных в литературе уравнений вида $G = f(g)$. Характер функциональной шкалы $\varphi(g)$ в общем случае будет различным

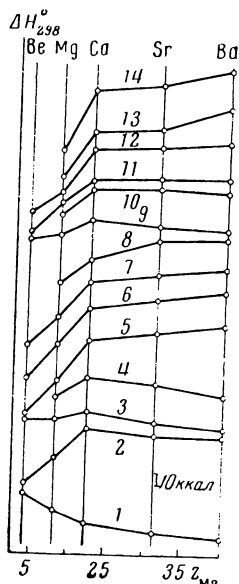


Рис. 76. Стандартные теплоты образования ΔH_{298}° (ккал/моль) различных соединений элементов подгруппы бериллия [3]

1 — Me_3N_2 ; 2 — MeS ; 3 — MeO ; 4 — MeSiO_3 ; 5 — MeJ_2 ; 6 — MeBr_2 ; 7 — MeCl_2 ; 8 — $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$; 9 — $\text{Me}(\text{OH})_2$; 10 — MeF_2 ; 11 — MeCO_3 ; 12 — MeSO_4 ; 13 — $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$; 14 — $\text{Me}_3(\text{AsO}_4)_2$

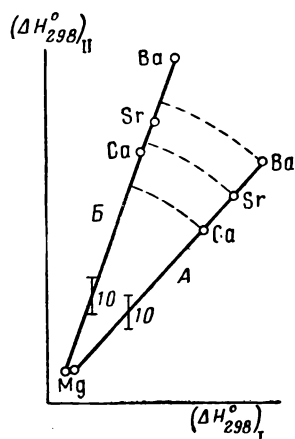


Рис. 77. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) [3]

A — хлориды (I) и бромиды (II); B — ортофосфаты (I) и ортоарсенаты (II) магния, кальция, стронция и бария

не только для разных свойств данной пары рядов веществ, но и для одного и того же свойства в различных парах рядов веществ, как показано, например, на рис. 76 и 77.

Из рис. 77 следует, что линейная зависимость (I, 52) соответствует уточнению правила А. М. Беркенгейма [378] ¹. Действительно, ему отвечает допущение, что $A_1 = 1$, т. е., что на прямой $\Delta H_{II} = f(\Delta H_I)$ точки, соответствующие соединениям одной подгруппы элементов, должны быть на равном расстоянии. Подобным образом уравнение (I, 19) можно рассматривать, как уточнение правила Н. Н. Дрозина [379], аналогичного правилу Беркенгейма. Уравнение (I, 52) можно связать также с уточнением закономерности, которую установили Тромб [380] и Сю [381], так как в общем случае разность в значениях ΔH сходных соединений, например галогенидов одного и того же элемента, зависит от природы последних ($A_1 \neq 1$).

¹ На это обратил внимание В. В. Фомин [422], предложивший уравнение (I, 54) именно для уточнения правила А. М. Беркенгейма.

Из рис. 77 видно также, что, хотя ход изменения $\Delta H_{\text{Me}(\text{OH})_2}$ и ΔH_{MeO} подобен, но сопоставление этих величин не может привести к точным результатам вследствие того, что изменение каждой из них в границах ряда для многих соединений лежит в пределах неточности значений ΔH .

В литературе описан ряд зависимостей, которые можно свести к уравнениям вида (I, 1). Так, Г. А. Матвеев [382] нашел, что для изоструктурных мета- и ортосиликатов справедлива зависимость

$$G_{\text{Me}_2\text{SiO}_4} - G_{\text{Me}_2'\text{SiO}_4} = 2(G_{\text{Me}_2\text{SiO}_3} - G_{\text{Me}_2'\text{SiO}_3}), \quad (\text{I}, 118)$$

где $G = \Delta H, \Delta Z, C_P, S$. Переписав (I, 118) в виде

$$G_{\text{Me}_2\text{SiO}_4} - 2G_{\text{Me}_2\text{SiO}_3} = G_{\text{Me}_2'\text{SiO}_4} - 2G_{\text{Me}_2'\text{SiO}_3},$$

получим

$$G_{\text{Me}_2\text{SiO}_4} = 2G_{\text{Me}_2\text{SiO}_3} + \text{const},$$

т. е. соотношение (I, 1), в котором $A_1 = 2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 27, 934 (1953).
2. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1328 (1955).
3. Selected values of chemical thermodynamic properties, by F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Levine, J. Jaffe. Circ. Natl. Bur. Stand., 500, 1952.
4. K. Fajans, H. Grimm. Z. Phys., 2, 299 (1930).
5. W. Biltz. Z. anorg. allg. Chem., 115, 291 (1921).
6. W. Biltz. Z. anorg. allg. Chem., 117, 84 (1921).
7. F. Ephraim, O. Schütz. Helv. Chim. Acta, 9, 914 (1926).
8. R. Lorentz, W. Herz. Z. anorg. allg. Chem., 145, 88 (1925).
9. F. A. Henglein. Z. anorg. allg. Chem., 120, 77 (1921).
10. W. Biltz, A. Sapper. Z. anorg. allg. Chem., 203, 277 (1932).
11. W. Biltz, W. Wien. Z. anorg. allg. Chem., 121, 257 (1922).
12. Le Boucher, W. Fischer, W. Biltz. Z. anorg. allg. Chem., 207, 71 (1932).
13. A. F. Hallimond. Mineral Mag., 21, 277 (1927).
14. A. F. Hallimond. Mineral Mag., 21, 480 (1928).
15. W. Biltz. Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig, 1934.
16. В. Бильтц. Труды Юбилейного Менделеевского съезда, т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 213.
17. W. Biltz, W. Fischer, E. Wühnenberg. Z. phys. Chem., A151, 13 (1930).
18. Н. М. Селиванова, М. Х. Карапетьянц. Изв. вузов, Химия и химич. технол., 6, 534 (1963).
19. Lee Fang-hsui. J. Chinese Chem. Soc., 9, 46 (1942).
20. Lee Fang-hsui. J. Chinese Chem. Soc., 11, 155 (1944).
21. Lee Fang-hsui. J. Chinese Chem. Soc., 11, 166 (1944).
22. В. П. Спиридонов, В. М. Татевский. Вестник МГУ, химия, № 1, 30 (1944).
23. V. C. G. Trew, S. F. A. Husain. Trans. Faraday Soc., 57, 223 (1961).
24. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 27, 775 (1953).
25. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 18, 27 (1954).
26. С. И. Скляренок, С. Ф. Белов. Сборник научных трудов Гиредмета (1931—1956 гг.), т. 1. М., Металлургиздат, 1959, стр. 329.
27. Н. М. Селиванова. Докт. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963.
28. Е. А. Букетов, М. З. Угорец, А. С. Пашилкин. Ж. неорг. химии, 9, 526 (1964).
29. Ф. А. Кузнецов, Т. Н. Резухина. Ж. физ. химии, 36, 1364 (1962).
30. В. М. Аносов. Изв. вузов, цветн. металлургия, № 2, 103 (1963).
31. Термические константы неорганических веществ. Составили: Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. Н. Анваер. М., Изд-во АН СССР, 1949.
32. Справочник химика. М.—Л., Госхимиздат, 1951—1952.
33. Р. Д. Оболенцев. Физические константы углеводородов жидких топлив и масел. Изд. 2. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953.
34. А. Е. Луцкий, Л. А. Кочергина. Ж. физ. химии, 37, 460 (1963).

35. А. Е. Луцкий. Ж. физ. химии, 32, 116 (1949).
36. В. А. Коряжкин, В. М. Татевский. Вестник МГУ, № 1, 21 (1962).
37. Г. Камай, Б. Д. Чернокольский. Докл. АН СССР, 149, 850 (1963).
38. В. Н. Еременко. Укр. хим. ж., 28, 427 (1962).
39. Ван Аркель. Химическая связь. М., ОНТИ, 1934.
40. С. С. Бацанов. Докл. АН СССР, 110, 390 (1956).
41. С. С. Бацанов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск. Изд-во АН СССР, 1962.
42. J. C. Slater. Phys. Rev., 23, 488 (1932).
43. O. R. Quayle. Chem. Rev., 53, 439 (1953).
44. Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1949.
45. М. Х. Карапетьянц, Лин Тин-чин. Ж. структ. химии, 1, 277 (1960).
46. Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950.
47. П. И. Крипьякевич, Е. И. Гладышевский, О. С. Заречнюк. Докл. АН СССР, 95, 525 (1954).
48. G. Giesecke, H. Pfister. Acta crystallogr., 11, 369 (1958).
49. С. С. Бацанов. Ж. структ. химии, 3, 616 (1962).
50. F. H. S. Vermaas, E. R. Schmidt. Beitr. Mineral. u. Petrogr., 6, 219 (1959).
51. G. Bergerhoff, E. Schultze, Rhonhof. Acta crystallogr., 15, 420 (1960).
52. С. И. Дракин. Ж. структ. химии, 4, 514 (1963).
53. G. R. Samayaulu. J. Chem. Phys., 28, 822 (1958); 30, 1357 (1959).
54. Т. Коттрел. Прочность химических связей. М., ИЛ, 1956.
55. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев. Докл. АН СССР, 118, 1134 (1958).
56. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, В. А. Наумов. Ж. физ. химии, 31, 461 (1957).
57. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев. Ж. физ. химии, 31, 648 (1957).
58. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, В. А. Наумов. Ж. физ. химии, 31, 1871 (1957).
59. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, В. А. Наумов. Ж. физ. химии, 32, 58 (1958).
60. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов, Н. Г. Рамбиди. Ж. физ. химии, 30, 155 (1956).
61. П. А. Акишин, Л. В. Волков, В. П. Спиридонов. Докл. АН СССР, 101, 77 (1955).
62. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов. Ж. физ. химии, 30, 951 (1956).
63. М. Х. Карапетьянц. Ж. структ. химии, 1, 399 (1960).
64. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов. Ж. физ. химии, 32, 1682 (1958).
65. К. С. Краснов. Ж. неорг. химии, 3, 1993 (1958).
66. G. Glockler. J. Phys. Chem., 61, 31 (1957).
67. G. Glockler. J. Phys. Chem., 62, 1049 (1958).
68. В. М. Татевский, В. П. Спиридонов, П. А. Акишин. Докл. АН СССР, 138, 621 (1961).
69. M. F. C. Ladd, W. H. Lee. J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 163 (1961).
70. П. А. Акишин, В. А. Наумов, В. М. Татевский. Научн. докл. Высшей школы, химия, № 2, 229 (1959).
71. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. London, 1958.
72. В. П. Спиридонов, В. М. Татевский. Ж. физ. химии, 36, 2024 (1962).
- 72а. В. П. Спиридонов, В. М. Татевский. Ж. физ. химии, 38, 405 (1964).
73. К. С. Краснов. Ж. структ. химии, 4, 884 (1963).
74. J. C. Evans, H. J. Bernstein. Canad. J. Chem., 33, 1171 (1955).
75. H. J. Bernstein. Canad. J. Chem., 34, 617 (1956).
76. К. С. Краснов, А. И. Максимов. Оптика и спектроскопия, 8, 403 (1960).
77. В. А. Коряжкин, В. М. Татевский. Вестник МГУ, № 2, 15 (1962).
78. В. А. Коряжкин, В. М. Татевский. В сб.: Физические проблемы спектроскопии, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 190.
79. B. P. Dailey, J. N. Shoolery. J. Am. Chem. Soc., 77, 3977 (1955).
80. W. Gordy, S. C. Stanford. J. Chem. Phys., 9, 204 (1941).
81. L. J. Bellamy. J. Chem. Soc., 1955, 4221.
82. P. J. Krueger, H. W. Thompson. Proc. Roy. Soc., A250, 22 (1959).
83. L. Doob, J. M. Vandenberg. J. Am. Chem. Soc., 77, 4335 (1955).
84. J. Overend, J. C. Evans. Trans. Faraday Soc., 55, 1817 (1959).
85. A. N. Karo. J. Chem. Phys., 31, 1489 (1959).

86. А. И. Егорочкин, М. Л. Хидекель, В. А. Пономаренко, И. А. Задорожный. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1868.
87. M. P. Brown, D. E. Webster. J. Phys. Chem., 64, 698 (1960).
88. B. Jakuszevski, S. Tanienska-Osinska. Soc. sci. Lodz. acta chim., 7, 31 (1961).
89. W. G. Paterson, D. M. Cameron. Canad. J. Chem., 41, 198 (1963).
90. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Е. Д. Делинская, К. А. Кочешков. Докл. АН СССР, 136, 1079 (1961).
91. H. B. Powell, J. J. Lagowski. J. Chem. Soc., 1962, 2047.
92. Я. Ф. Меженный. Ж. физ. химии, 35, 2649 (1961).
93. М. А. Мостославский, В. А. Измаильский, М. М. Шайкина. Ж. общ. химии, 32, 1746 (1962).
94. И. П. Горелов, В. В. Серебренников. Ж. физ. химии, 36, 2075 (1962).
95. Е. Н. Гапон. Докл. АН СССР, 58, 823 (1947).
96. W. M. Latimer, W. L. Jolly. J. Am. Chem. Soc., 75, 4147 (1953).
97. К. П. Мищенко. Докт. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1953.
98. Lee Fang-hsui. J. Chinese Chem. Soc., 12, 80 (1945).
99. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 23, 3 (1956).
100. M. L. Fein, C. H. Fischer. J. Org. Chem., 13, 749 (1948).
101. G. R. Samayajulu, S. R. Palit. J. Chem. Soc., 1957, 4837.
102. S. B. Curre, H. E. Rogers. J. Am. Chem. Soc., 61, 3353 (1939).
103. L. Deffet. Bull. Soc. chim. Belg., 40, 385 (1931).
104. V. Desreux. Bull. Soc. chim. Belg., 44, 249 (1935).
105. J. Milazzo. Gazz. Chim. Ital., 74, 49 (1944).
106. F. Swarts. J. chim. phys., 17, 3 (1915).
107. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 2218 (1956).
108. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуан-гюе. Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1961.
109. D. L. Camin, A. F. Forziati, F. D. Rossini. J. Phys. Chem., 58, 440 (1954).
110. М. Х. Карапетьянц. Нефтяное хозяйство, № 4, 66 (1955).
111. М. Х. Карапетьянц, Л. В. Чуричева. Хим. промыш., № 2, 50 (1964).
112. Л. А. Нисельсон, Т. Д. Соколова. Ж. неорг. химии, 7, 2653 (1962).
113. О. К. Соколов. Изв. вузов, цветн. металлург., № 4, 52 (1963).
114. A. Hantzsch, H. Carlson. Ber., 58, 1741 (1925).
115. E. Shimazaki, K. Niwa. Z. anorg. allg. Chem., 314, 21 (1962).
116. A. Kutzelnigg. Monatsh., 89, 459 (1958).
117. R. Littlewood. J. Electrochem. Soc., 109, 525 (1962).
118. H. Sobotka, J. Kahn. J. Am. Chem. Soc., 53, 2935 (1931).
119. E. B. Smith, J. Walkley. Trans. Faraday Soc., 56, 220 (1960).
120. A. G. Goble, A. G. Maddock. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 94 (1958).
121. R. Lautié. Bull. Soc. chim. France, 5, 1306 (1938).
122. В. В. Фомин. Ж. физ. химии, 27, 1689 (1953).
123. В. В. Фомин. Ж. физ. химии, 28, 1896 (1954).
124. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 593 (1956).
125. The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials. Ed. by L. L. Quile. 1950.
126. K. Hartley, H. O. Pritchard, H. A. Skinner. Trans. Faraday Soc., 46, 1019 (1950).
127. K. Hartley, H. O. Pritchard, H. A. Skinner. Trans. Faraday Soc., 47, 254 (1951).
128. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, И. В. Василькова, А. В. Суворов, Н. В. Андреева, Б. Н. Шарупин, А. К. Баев. Ж. неорг. химии, 5, 1650 (1960).
129. H. Mackle, R. T. McClean. Trans. Faraday Soc., 58, 895 (1962).
130. А. Р. Курбанов. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1962.
131. С. А. Щукарев, Е. К. Смирнова, А. Р. Курбанов. Докл. АН ТуркмССР, 5, № 4, 14 (1962).
132. С. А. Щукарев, А. Р. Курбанов. Изв. АН ТуркмССР, отд. геохимич. и технич., № 1, 56 (1962).
133. Е. А. Укше, Н. Г. Букин. Усп. химии, 30, 243 (1961).
134. E. Erdős. Coll. Czechosl. Chem. Commun., 27, 1428 (1962).
135. Л. П. Рузинов, С. Ф. Белов. Изв. вузов, цветн. металлургия, № 6, 104 (1960).
136. С. И. Скляренок, Л. П. Рузинов, Ю. У. Самсон. Ж. неорг. химии, 7, 2645 (1962).
137. Л. А. Жаркова, Я. И. Герасимов. Ж. физ. химии, 35, 2291 (1961).
138. Л. А. Жаркова. Ж. физ. химии, 36, 1819 (1962).
139. Б. Ф. Юдин, Г. А. Хачкурузов. Труды Ин-та прикл. химии, 42, 132 (1959).

140. С. М. Скуратов, В. П. Колесов. *Ж. физ. химии*, 35, 1156 (1961).
141. Г. И. Лихтенштейн, А. Л. Бучаченко, В. И. Веденеев. Докл. АН СССР, 133, 1102 (1960).
142. Г. И. Лихтенштейн. *Ж. физ. химии*, 36, 1503 (1962).
143. Н. М. Селиванова. *Ж. неорг. химии*, 8, 2024 (1963).
144. И. А. Новохатский. Изв. АН СССР, металлургия и горное дело, № 2, 3 (1963).
145. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. В. И. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Хачкурузова, И. В. Вейц, В. А. Медведева. Т. 1—2. М., Изд-во АН СССР, 1962.
146. R. Horpe. *Z. anorg. allg. Chem.*, 296, 104 (1958).
147. A. D. Westland. *Canad. J. Chem.*, 37, 1451 (1959).
148. А. А. Веденский. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. М., Гостоптехиздат, 1960.
149. E. M. Bulewicz, L. F. Phillips, T. M. Sugden. *Trans. Faraday Soc.*, 57, 921 (1961).
150. De Maria, R. P. Burns, J. Drowart, M. G. Ingkam. *J. Chem. Phys.*, 32, 1373 (1960).
151. Чжан Ю-мин. Автореф. канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1962.
152. В. М. Вдовенко, Л. А. Мальцева. Труды Радиевого ин-та им. В. Г. Хлопина, 8, 25 (1938).
153. Н. А. Измайлов. Докл. АН СССР, 149, 1103 (1963).
154. T. E. Brackett, E. B. Brackett. *J. Phys. Chem.*, 66, 1542 (1962).
155. M. Ciampolini, P. Paoletti, L. Sassoni. *J. Chem. Soc.*, 1960, 4553.
156. М. Гудлицкий. Химия органических соединений фтора. М., Госхимиздат, 1961.
157. Е. К. Смирнова, И. В. Василькова, Н. Ф. Кудряшова. *Ж. неорг. химии*, 9, 489 (1964).
158. A. V. Tuulmet, Z. O. Perts, A. P. Ploom. *Ж. общ. химии*, 33, 3124 (1963).
159. Ю. А. Стрелихеев, Ю. И. Баранов, О. А. Бурмистрова. Изв. вузов, химия и химич. технол., 5, 387 (1962).
160. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, 28, 1136 (1954).
161. М. Х. Карапетьянц, Лин Тин-чин. *Acta sci. Natur. Univ. Szechuan*, N 2, 105 (1958).
162. D. F. C. Morris. *Phys. Chem. Solids*, 7, 214 (1958).
163. D. F. C. Morris. *Rec. trav. chim.*, 78, 150 (1959).
164. S. C. Bevan, D. F. C. Morris. *J. Chem. Soc.*, 1960, 516.
165. R. Perret. В сб.: Thermodynamics, Intern. Union of Pure and Applied Chemistry, Sect. of Phys.—Chem. Commission on Chem. Thermod., 1961, p. 101.
166. K. Watanabe. *J. Chem. Phys.*, 26, 542 (1957).
167. А. П. Пурмаль. *Ж. физ. химии*, 30, 172 (1956).
168. M. A. Fiheman. *J. Phys. Chem.*, 62, 947 (1958).
169. H. Branson, C. Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4133 (1953).
170. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, 29, 938 (1955).
171. P. Zuman. *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 25, 3225 (1960).
172. P. Zuman. *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 27, 630 (1962).
173. P. Zuman. *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 27, 648 (1962).
174. Kanichi Tanaka, Kenzi Tanaka. *J. Catalysis*, 2, 366 (1963).
175. F. Ephraim. *Ber.*, 50A, 1069 (1917).
176. Н. М. Селиванова. *Ж. неорг. химии*, 8, 1826 (1963).
177. P. L. Robinson, H. C. Smith, H. V. A. Brisco. *Proc. Univ. Durham*, 7, 161, 1926; CZ, 1, 1781, 1927.
178. I. I. Saslawsky. *Z. anorg. allg. Chem.*, 146, 315, 1925.
179. H. H. Stephenson. *Chem. News*, 102, 178 (1911).
180. F. Ephraim. *Helv. Chim. Acta.*, 7, 298 (1924).
181. F. Ephraim, E. Michel. *Helv. Chim. Acta*, 2, 266 (1919).
182. В. П. Васильев, В. Н. Васильева. Изв. вузов, химия и химич. технол., 6, 693, 1963.
183. E. L. Mackor, A. Hofstra, J. H. van der Waals. *Trans. Faraday Soc.*, 54, 186 (1958).
184. J. C. McGowan. *Chem. Ind.*, N 40, 632 (1948).
185. А. М. Егоров, З. К. Одинец. *Ж. неорг. химии*, 7, 707 (1962).
186. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 36, 2547, 1962.
187. Н. А. Измайлов. *Ж. физ. химии*, 24, 321, 1950.
188. Н. А. Измайлов. Труды Научно-исслед. ин-та химии ХГУ им. А. М. Горького, 10, 5 (1953).
189. Н. А. Измайлов. Труды Научно-исслед. ин-та химии ХГУ им. А. М. Горького, 10, 49 (1953).

190. Н. А. Измайлов, Т. В. Можарова. *Ж. физ. химии*, 34, 1543 (1960).
191. Н. А. Измайлов, Т. В. Можарова. *Ж. физ. химии*, 34, 1709 (1960).
192. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак. *Ж. физ. химии*, 36, 757 (1962).
193. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак. *Ж. физ. химии*, 36, 1158 (1962).
194. L. A. Wooten, L. P. Hammett. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2289 (1935).
195. R. M. Izatt, C. G. Haas, B. P. Block, W. C. Fernelius. *J. Phys. Chem.*, 58, 1138 (1954).
196. R. M. Izatt, W. C. Fernelius, C. G. Haas, B. P. Block. *J. Phys. Chem.*, 59, 170 (1955).
197. R. M. Izatt, W. C. Fernelius, B. P. Block. *J. Phys. Chem.*, 59, 180 (1955).
198. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мاستрюкова. *Ж. общ. химии*, 30, 2763, 1960.
199. Н. Е. Хомутов. *Ж. физ. химии* (в печати).
200. Х. С. Багдасарьян. *Ж. физ. химии*, 34, 1517 (1960).
201. Я. М. Варшавский. *Труды НИФХИ им. Л. Я. Карпова*, 2, 61 (1959).
202. H. G. Kuivile, A. K. Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5068 (1952).
203. H. C. Brown, K. L. Nelson. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6292 (1952).
204. J. K. Kochi, G. S. Hammond. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3445 (1953).
205. Y. Okamoto, T. Inukai, H. C. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4973 (1958).
206. H. C. Brown, L. M. Stook. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3298 (1962).
207. F. H. Carpenter, W. H. McGregor, J. A. Close. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 849 (1959).
208. J. Smid, M. Szwarc. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1534 (1959).
209. A. F. Trotman-Dickenson. *Chem. Ind.*, N 37, 1243 (1957).
210. А. И. Коновалов. *Докл. АН СССР*, 149, 1334 (1963).
211. М. Шварц, Д. Бинкс. В сб.: *Теория органической химии*. М., ИЛ, 1963, стр. 327.
212. М. Х. Карапетьянц. *Ж. общ. химии*, 27, 3379 (1957).
213. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Brawn, G. C. Pimentel. *Selected values of physical and thermodynamical properties of hydrocarbons and related compounds*. Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.
214. М. Д. Тиличев. *Основные физические константы углеводородов*. — В кн.: *Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов*, вып. 5. Под ред. М. Д. Тиличева. М., Гостоптехиздат, 1954, гл. XV.
215. A. Bayer. *Ber. d. chem. Gesellsch.*, 10, 1286 (1887).
216. J. R. Partington. *An advanced treatise on physical chemistry*, vol. III. The properties of solids, 1952.
217. *Physical chemistry of hydrocarbons*. Ed. by A. Farkas, vol. I, New York, 1950.
218. R. Foster, D. L. Hammick. *Nature*, 175, 255 (1955).
219. A. A. Schaerer, G. G. Baylé, W. M. Mazee. *Rec. trav. chim.*, 75, 513 (1956).
220. A. A. Schaerer, G. G. Baylé, W. M. Mazee. *Rec. trav. chim.*, 75, 529 (1956).
221. R. Hull, E. E. Walker. *J. Polym. Sci.*, 3, 609 (1948).
222. *Handbook of chemistry and Physics*. Ed. C. D. Hodgman, 33 ed., 1951.
223. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, W. J. Taylor, J. P. Ebert, J. E. Kilpatrick, C. R. Backett, M. G. Williams, H. C. Werner. *Selected values of properties of hydrocarbons*. Circ. Natl. Bur. Stand., N 461, Wash., 1947.
224. F. W. Seyer, R. F. Patterson, J. L. Keyes. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 179 (1944).
225. И. А. Нечитайло, Г. Б. Равич. *Усп. химии*, 26, 640 (1957).
226. М. Х. Карапетьянц. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, 24, 3 (1957).
227. A. W. Ralston. *Fatty and their derivatives*. New York, London, 1948.
228. G. F. Dalelio, E. E. Reid. *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 109 (1937).
229. G. S. Parks, W. D. Kennedy, R. R. Gates, J. R. Mosley, G. E. Moore, M. L. Renquist. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 56 (1956).
230. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. *Докл. АН СССР*, 94, 61 (1954).
231. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, 35, 1727 (1961).
232. Е. В. Бирон. *Ж. русск. физ.-хим. об-ва, ч. химич.*, 47, 964 (1915).
233. А. Базаров. *Ж. русск. хим. об-ва*, 19, ч. физич., вып. 2, отд. I, 61 (1887).
234. W. Klemm, Westling. *Z. anorg. allg. Chem.*, 242, 291 (1940).
235. Д. Баларев, Ст. Андреев. *Годишник на Софийск. ун-т, природно-матем. фак.*, 46, кн. 2 (химия), 159 (1949—1950).
236. В. П. Шишкин. *Ж. общ. химии*, 23, 889 (1953).
237. Z. Z. Hugus. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1076 (1955).
238. Lory. *Phil. Mag.*, 151, 15 (1882).

239. Д. И. Менделеев. Основы химии. Изд. 5, 1889, примеч. 19 к гл. XV.
240. L o r y. Philos. Mag., 151, 42 (1882).
241. J. W. Richards. J. Franklin Inst., 131, 477 (1891).
242. J. Thomsen. Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Stuttgart, 1906, S. 152, 160, 171.
243. W. A. Roth, O. Schwartz. Z. phys. Chem., B134, 456 (1928).
244. W. A. Roth, G. Becker. Z. phys. Chem., A159, 1 (1932).
245. J. H. Hildebrandt. J. Chem. Educ., 18, 291 (1940).
246. B. Lacotos. Acta chim. Hungaricae, 8, 207 (1955).
247. В. Курбатов. Закон Д. И. Менделеева. Научн. химико-технич. изд-во. Л., 1925.
248. И. В. Василькова. Канд. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1949.
249. С. А. Щукарев, И. В. Василькова. Вестник ЛГУ, № 2, 115 (1953).
250. С. А. Щукарев. Вестник ЛГУ, № 11, 127 (1954).
251. С. А. Щукарев. Ж. общ. химии, 24, 581 (1954).
252. С. М. Ария, М. П. Морозова, С. А. Щукарев. Ж. общ. химии, 27, 1131 (1957).
253. Ли Мяо-сю. Канд. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1958.
254. С. А. Щукарев, Г. Гроссман, М. П. Морозова. Ж. общ. химии, 25, 633 (1955).
255. С. А. Щукарев, М. П. Морозова, Ю. П. Сапожников. Ж. общ. химии, 26, 304 (1956).
256. С. М. Ария, М. П. Морозова, Хуан Цзитао, Э. Вольф. Ж. общ. химии, 27, 293 (1957).
257. С. А. Щукарев, М. П. Морозова, М. М. Бортникова. Ж. общ. химии, 28, 3289 (1958).
258. С. А. Щукарев, М. П. Морозова, Ли Мяо-сю. Ж. общ. химии, 29, 2465 (1959).
259. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Изд. 9. М., Госхимиздат, 1952.
260. Ш. Я. Коровский. Ж. общ. химии, 21, 429 (1951).
261. Ан. А. Несмеянов, Л. А. Смахтин, В. И. Лебедев. Докл. АН СССР, 112, 700 (1957).
262. A. P. Altschuller. J. Chem. Phys., 22, 1136 (1954).
263. А. Ф. Капустинский. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 568.
264. Г. Г. Диогенов. Ж. общ. химии, 23, 20 (1953).
265. Г. Г. Диогенов. Ж. общ. химии, 23, 24 (1953).
266. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Изд-во АН СССР, 1952.
267. Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952, стр. 242.
268. Викт. И. Спицын. Ж. общ. химии, 20, 550 (1950).
269. Викт. И. Спицын, И. М. Кулешов. Ж. общ. химии, 21, 401 (1950).
270. Г. Б. Сейфер. Ж. неорг. химии, 7, 4242 (1962).
- 270а. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 35, 949 (1961).
- 270б. В. А. Комаров. Ж. общ. химии, 33, 3683 (1963).
271. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 178.
272. В. П. Корниенко. Укр. хим. ж., 23, 159 (1957).
273. L. Sassoni, P. Paolletti, M. Chiampolini. J. Chem. Soc., 1961, 5115.
274. H. N. Anderson. J. Chem. Eng. Data, 8, 576 (1963).
275. Н. Е. Хомутов. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 38, 68 (1962).
276. F. Kohlrausch. Ann. Phys. Chem., 6, 1 (1879); 26, 161 (1885).
277. P. A. Faure, J.-T. Silbermann. Ann. chim. phys., 37, 406 (1953).
278. Н. Е. Хомутов. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 6, 1134 (1940).
279. И. И. Рузавин. Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1954.
280. Б. Ф. Ормонт. Труды конф. по химии бора и его соединений. М., Госхимиздат, 1958.
281. И. Н. Годнев, А. М. Александровская, А. С. Свердлин. Ж. физ. химии, 36, 2609 (1962).
282. J. M. Wöpnsted. Z. phys. Chem., A169, 52 (1934).
283. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Харьков, Изд. Харьковского ун-та им. А. М. Горького, 1959.
284. М. И. Кабачник. Докл. АН СССР, 83, 407 (1952).
285. М. И. Кабачник. В сб.: Проблемы механизма органических реакций. Киев, 1954, стр. 126.
286. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мاستрюкова. Ж. общ. химии, 25, 684 (1955).
287. П. С. Пелькис, Р. Г. Дубенко. Докл. АН СССР, 120, 320 (1958).
288. С. Т. Иоффе. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды II Конф. в Казани. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 65.

289. N. Beketoff. Chem. Central. Blatt, 1, 11 (1892).
290. К. Б. Яцимирский. Ж. неорг. химии, 3, 2244 (1958).
291. А. Ф. Капустинский, А. А. Шидловский, Ю. С. Шидловская. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 385 (1958).
292. А. А. Шидловский. Ж. физ. химии, 36, 1773 (1962).
293. E. A. Wood, V. B. Compton. Acta crystallogr., 11, 429 (1958).
294. E. Busmann. Z. anorg. allg. Chem., 313, 90 (1961).
295. И. В. Березин. Докл. АН СССР, 148, 609 (1963).
296. А. Е. Луцкий. Сообщ. о научн. работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, № 3, 19 (1948).
297. А. Н. Баратов. В сб.: Вопросы горения и пожарной профилактики. М., изд. Мин-ва комм. хоз-ва РСФСР, 1957, стр. 41.
298. А. Н. Баратов, Н. В. Соловьев. Ж. физ. химии, 34, 1661 (1960).
299. М. Г. Говикберг. Ж. физ. химии, 37, 477 (1963).
300. В. А. Киреев. Ж. физ. химии, 28, 372 (1954).
301. C. T. Stubblefield, H. Eick, L. Eyring. J. Am. Chem. Soc., 78, 3018 (1956).
302. C. T. Stubblefield, H. Eick, L. Eyring. J. Am. Chem. Soc., 78, 3877 (1956).
303. L. Eyring, H. R. Lohr, B. B. Cunningham. J. Am. Chem. Soc., 74, 1186 (1952).
304. Б. Н. Шарупин, И. В. Василькова. Ж. общ. химии, 31, 2077 (1961).
305. Б. Ф. Додж. Химическая термодинамика. М., ИЛ, 1950.
306. Б. Б. Кудрявцев. Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1962.
307. C. D. F. Eegbeek. Rec. trav. chim., 72, 5 (1953).
308. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 33, 1461 (1959).
309. П. Г. Маслов. Ж. неорг. химии, 5, 1669 (1960).
310. П. Г. Маслов. Хим. промышл., № 8, 539 (1961).
311. E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 39, 173 (1947).
312. E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 37, 51 (1946).
313. E. J. Prosen, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 34, 263 (1945).
314. E. J. Prosen, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 36, 269 (1946).
315. F. D. Rossini. Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., 29, 1424 (1937).
316. G. S. Parks, K. K. Kelley, H. M. Huffman. J. Am. Chem. Soc., 51, 1969 (1929).
317. G. S. Parks, G. E. Moore, M. L. Renquist, B. F. Naylor, L. A. MacLaine, P. S. Fujii, J. A. Hatton. J. Am. Chem. Soc., 71, 3386 (1949).
318. G. S. Parks. Chem. Rev., 27, 75 (1940).
319. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина. Ж. физ. химии, 30, 2106 (1956).
320. А. А. Исириян, А. В. Киселев, Б. А. Фролов. Ж. физ. химии, 33, 389 (1959).
321. Э. А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия, кн. II., ИЛ, 1962, стр. 626—629.
322. M. Davies, V. E. Malpass. J. Chem. Soc., 1961, 1048.
323. В. М. Татевский. Ж. общ. химии, 28, 2935 (1958).
324. В. М. Татевский. Вестник МГУ, серия матем., мех., астроном., физ., хим., № 4, 205 (1958).
325. П. Г. Маслов. Докл. АН СССР, 84, 993 (1952).
326. H. J. Bernstein. J. Chem. Phys., 20, 263, 1328 (errata) (1952).
327. M. Davies. J. Polymer. Sci., 40, 427 (1959).
328. W. Biltz. Z. Elektrochem., 36, 815 (1930).
329. R. Robinson, W. Scott. J. Chem. Soc., 1932, 972.
330. Р. Кремман, М. Пестемер. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением. Л.—М., ГОНТИ, 1939.
- 330а. П. Г. Маслов. Докл. АН СССР, 86, № 4, № 5 (1952).
- 330б. П. Г. Маслов. Ж. эксп. техн. физ., 22, 164, 276, 340 (1952).
- 330в. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 26, 1310 (1952).
- 330г. П. Г. Маслов. Ж. прикл. химии, 26, 388 (1953).
- 330д. П. Г. Маслов. Ж. прикл. химии, 26, 388, 543 (1953).
331. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 27, 243 (1953).
332. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 27, 505 (1953).
333. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 27, 509 (1953).
334. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 27, 69, 237, 243, 505, 509 (1953).
335. П. Г. Маслов. Докт. дисс. М., МГПИ им. В. И. Ленина (1953).
336. П. Г. Маслов. Ж. прикл. химии, 27, 749, 868 (1954).
337. П. Г. Маслов. Ж. прикл. химии, 27, 868 (1954).

338. П. Г. Маслов. Ж. прикл. химии, 28, 328, 330 (1955).
339. П. Г. Маслов. Ж. прикл. химии, 29, 330 (1955).
340. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 29, 718 (1955).
341. П. Г. Маслов. Усп. химии, 25, 1069 (1956).
342. Ю. П. Маслов. Ж. физ. химии, 35, 974 (1962).
343. А. Е. Луцкий. Ж. физ. химии, 24, 786 (1950).
344. А. Е. Луцкий. Труды ХТИ им. В. И. Ленина, 4, серия хим.-технол., № 2, 53 (1954).
345. А. Е. Луцкий. Ж. физ. химии, 25, 1086 (1951).
346. А. Е. Луцкий. Ж. физ. химии, 25, 1397 (1951).
347. G. Aranda. An. Fis. Quim., 35, 45 (1939).
348. S. Parthasarathy, N. N. Bakhshi. J. Phys. Chem., 57, 453 (1953).
349. S. Parthasarathy, N. N. Bakhshi. J. Sci. Ind. Res., 12, 455 (1953).
350. S. Parthasarathy, N. N. Bakhshi. Nuovo cimento, 11, 310 (1954).
351. Ю. М. Голутвин. Ж. физ. химии, 30, 2607 (1956).
352. W. Biltz. Z. Elektrochem., 28, 65 (1922).
353. W. Kossel. Z. Phys., 1, 395 (1920).
354. F. Paneth, E. Rabinowitsch. Ber., 58, 1138 (1925).
355. H. Carlson. Ber., 58, 1747 (1925).
356. J. F. Durand. Bull. Soc. chim. France, 3, 1382 (1936).
357. R. Lautié. Bull. Soc. chim. France, 3, 2339 (1936).
358. R. Lautié. Bull. Soc. chim. France, 4, 860 (1937).
359. R. Lautié. Bull. Soc. chim. France, 4, 863 (1937).
360. R. Lautié, M. Oswald. Bull. Soc. chim. France, 5, 277 (1938).
361. R. Lautié. Bull. Soc. chim. France, 5, 695 (1938).
362. R. Lautié, S. Artières. Bull. Soc. chim. France, 4, 664 (1937).
363. J. P. Taeghan, A. D. Walsh. J. Chem. Phys., 19, 1070 (1951).
364. B. P. Stoicheff. Tetrahedron, 17, 135 (1962).
365. В. М. Татевский. Уч. зап. МГУ им. М. В. Ломоносова, неорг. и физ. химия, 174, 235 (1955).
366. В. М. Татевский. Докл. АН СССР, 109, 131 (1956).
367. В. М. Татевский. Докл. АН СССР, 119, 836 (1957).
368. В. М. Татевский. Вестн. МГУ им. М. В. Ломоносова, № 4, 205 (1958).
369. В. М. Татевский. Ж. физ. химии, 32, 1168 (1958).
370. В. М. Татевский. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М., Изд. МГУ, 1953.
371. В. М. Татевский, В. А. Бендерский, С. С. Яровой. Физико-химические свойства парафиновых углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1960.
372. Kharasch. J. Research Natl. Bur. Stand., 2, 359 (1929).
373. Е. Н. Гапон. Ж. физ. химии, 22, 233 (1948).
374. С. С. Бацанов, В. И. Пахомов. Ж. физ. химии, 30, 142 (1956).
375. П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов. Ж. физ. химии, 33, 1687 (1959).
376. E. Moles, M. Crespi. Z. phys. Chem., 130, 337 (1952).
377. Н. Г. Ключников. Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 146, 228 (1960).
378. А. И. Беркенгейм. Основы теоретической химии, изд. 3. М., ГИЗ, 1922; A. Berkenheim. Z. phys. Chem., 136, 231 (1928).
379. Н. Н. Дрозин. Ж. физ. химии, 29, 288 (1955).
380. F. Trombe. Compt. rend., 218, 457 (1944).
381. P. Sue. J. chim. Phys., 42, 45 (1944).

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ДВУХ СВОЙСТВ В ОДНОМ РЯДУ ВЕЩЕСТВ

ВВЕДЕНИЕ

Второму методу сравнительного расчета отвечает приближенное линейное соотношение

$$G'' = A_2 G' + B_2, \quad (\text{II}, 1)$$

в котором при одинаковых условиях сравниваются значения двух свойств G' и G'' в ряду сходных веществ [1—3]. Это соотношение будет соблюдаться в тех случаях, когда зависимость (I, 4) справедлива для свойств G' и G'' при одинаковых значениях $\varphi(g)$. Действительно, из уравнений

$$G' = a' + b' \varphi(g) \quad (\text{II}, 2)$$

и

$$G'' = a'' + b'' \varphi(g) \quad (\text{II}, 3)$$

следует

$$G'' = \frac{b''}{b'} G' + a'' - \frac{a' b''}{b'}, \quad (\text{II}, 4)$$

т. е. соотношение (II, 1), в котором

$$A_2 = \frac{b''}{b'} \quad \text{и} \quad B_2 = a'' - \frac{a' b''}{b'}. \quad (\text{II}, 5)$$

Как и в первом методе сравнительного расчета, здесь возможны случаи, когда G' и G'' должны сопоставляться в функциональных шкалах, например,

$$\lg G'' = A_2 \lg G' + B_2. \quad (\text{II}, 6)$$

Если в первом методе сравнительного расчета сопоставление в различных шкалах практически исключено, так как оно свидетельствовало бы о несходстве сопоставляемых рядов, то во втором методе оно вполне возможно. Многие зависимости типа

$$\psi(G'') = A_2 f(G') + B_2, \quad (\text{II}, 7)$$

в которых значения G' и G'' сравниваются в различных шкалах, имеют вид

$$\psi(G'') = A_2 G' + B_2; \quad (\text{II}, 7a)$$

часто

$$\ln G'' = A_2 G' + B_2. \quad (\text{II}, 8)$$

Иногда различия шкал являются чисто формальными. Так, если существует свойство G''' , которое связано с другим свойством G'' зависимостью

$$G''' = \text{const} \cdot \ln G'', \quad (\text{II}, 9)$$

то вместо (II, 8) можно пользоваться соотношением (II, I), сопоставляя значения G' и G''' .

Во всех описанных соотношениях в качестве G может служить характеристика процесса. Следует также иметь в виду значительное расширение возможностей использования второго метода сравнительного расчета при переходе от индивидуальных свойств к их комплексам.

Ниже рассматриваются примерно в той же последовательности, что и в первой главе, различные примеры второго метода сравнительного расчета. В тех случаях, когда G' и G'' относятся к разным группам свойств или характеристик процессов (например, одно из них является макросвойством, а другое — характеристикой химического изменения), соответствующее уравнение помещено в более дальний раздел. Поэтому в первом разделе рассмотрены примеры применения (II, I) только к макросвойствам; во втором — и к сопоставлению двух микросвойств, и к сопоставлению микро- и макросвойств и т. д. В четвертом разделе характеристика фазового равновесия для чистого вещества сначала сопоставляется с другой характеристикой фазового равновесия чистого вещества, затем с макросвойствами чистого вещества, с микросвойствами чистого вещества и со свойствами растворов и т. д.

ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Макросвойства

В качестве примера соотношения (II, 1) укажем на приближенную линейную зависимость

$$S = A_2 C_P + B_2, \quad (\text{II}, 10)$$

в которой при одинаковой температуре сравниваются теплоемкость C_P и энтропия S в ряду сходных веществ. Эта зависимость [4, 5] иллюстрируется рис. 78. Аналогичные результаты получаются, например, в рядах Li_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), XH_2D ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$), $n\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 1, 2, 3$) и др. Уравнение (II, 10) было использовано в ряде работ [9—16]. С его помощью можно было бы обработать и данные, полученные в [17] по MeF_6 ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Ir}, \text{Re}$). Результаты расчета по уравнению (II, 10) помещены в табл. 17.

Другим примером соотношения (II, 1) является уравнение

$$d = A_2 n + B_2, \quad (\text{II}, 11)$$

где сопоставляются показатель преломления n и плотность d веществ данного гомологического ряда углеводородов [18—26]. Уравнение (II, 11) было использовано для определения свойств некоторых масел [26].

Применение уравнения (II, 11) для различных изомеров данного углеводорода приводит к менее точным результатам [27].

В работах [28—31] показана справедливость линейного уравнения, в котором показатель преломления сравнивается с температурным коэффициентом плотности. Это уравнение было применено для анализа различных углеводородных смесей.

Как видно из рис. 79, уравнение (II, 11) может быть использовано и для неорганических соединений. Другим примером применения (II, 11) к последним может служить ряд $(\text{CF}_2=\text{CF})_n\text{Me}$, где $\text{Me} = \text{Ge}, \text{Pb}, \text{Sn}$. Экспериментальные данные, найденные в работе [33], иллюстрируют

возможность применения уравнения (II, 11) к фосфорорганическим соединениям.

Взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью ϵ и плотностью d также может быть выражена приближенным линейным уравнением

$$\epsilon = A_2 d + B_2. \quad (\text{II, 12})$$

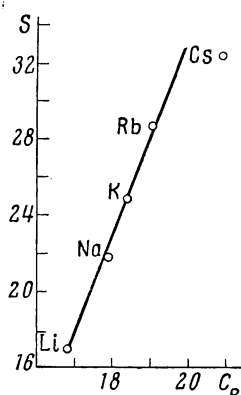


Рис. 78. Взаимосвязь между стандартными теплоемкостью C_P^0 (кал/град·моль) и энтропией S_{298}^0 (э. е.) в ряду гидрофторидов MeHF_2 элементов подгруппы лития [6, 7, 8]

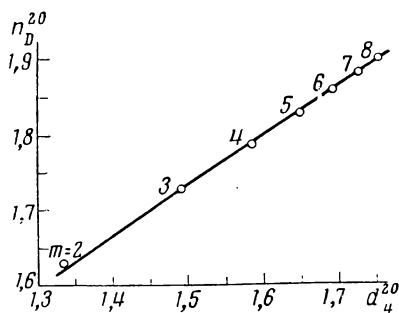


Рис. 79. Взаимосвязь между показателем преломления n_D^{20} и плотностью d_4^{20} (г/см³) в ряду сульфанов H_2S_m [32]

Т а б л и ц а 17

Результаты вычисления стандартных теплоемкостей $(C_P^0)_{298}$ (кал/град·моль) и энтропий S_{298}^0 (э. е.) некоторых веществ

Вещество	$(C_P^0)_{298}$	Вещество	S_{298}^0
AgF	11,4[5]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, ж	51 [4]
BeF_2	10,8[15]	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	24,4[9]
BeCl_2	15,0[15]	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	36,4[9]
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, ж	28,5[5]	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	101,5[10]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, ж	49 [5]	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	34,0[9]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5$, ж	51,0[5]	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	43,2[9]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	35 [4]	$3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	103,3[10]
PbF_2	17,4[5]	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	46,5[10]
TiCl_2	17,4[12]	$5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	87,7[10]
TiCl_3	22,6[12]	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	86 [5]
		Pr_2O_3	31,0*[14]
		Pr_6O_{11}	116,7**[14]
		TiCl_2	23,8[12]
		TiCl_3	30,6[12]
			29,8[12]

* По этой величине было найдено приближенное значение $(\Delta Z_{298})_{\text{Pr}_2\text{O}_3} = -412,6$ ккал/моль.

** По этой величине было найдено приближенное значение $(\Delta Z_{298})_{\text{Pr}_6\text{O}_{11}} = -1282$ ккал/моль.

Его справедливость можно подтвердить на примере n -алканов и 1-алкенов (по данным, рекомендованным в [34]) и некоторых других соединений (см. рис. 80).

В работе [36] была установлена примерная линейная зависимость между поверхностным натяжением и некоторыми другими физико-химическими свойствами кристаллических галогенидов щелочных металлов. Лагеман и Дунбар [37] указали на линейную зависимость

$$u = A_2 G' + B_2 \quad (\text{II}, 13)$$

между скоростью ультразвука и некоторыми свойствами жидкостей в гомологических рядах (см. также [26, 38]). Б. Б. Кудрявцев [39] обращает внимание на то, что отчетливая связь между скоростью звука и другими

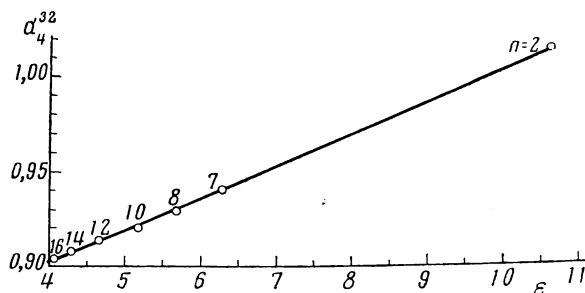


Рис. 80. Взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью ϵ и плотностью d_4^{32} (г/см³) в ряду эфиров алкилфосфиновых кислот $C_nH_{2n+1}PO(C_2H_5)_2$ [35]

физико-химическими свойствами в пределах данного гомологического ряда объясняется тем, что скорость звука зависит не от величины энергии, а от характера изменения сил, действующих между молекулами, с изменением расстояния между ними.

В работе [40] указано на то, что электрическая прочность углеводородов является линейной функцией их плотности.

В ряде исследований найдены линейные зависимости между твердостью веществ и некоторыми другими их свойствами [41—46]. Для диффузии металлов была установлена линейная зависимость между объемом 1 г-ат диффундирующего металла и энергией разрыхления [47].

К перечисленным примерам можно прибавить и многие другие. К ним относятся: взаимосвязь между константами a и b уравнения ван-дер-Ваальса в гомологическом ряду органических соединений, между коэффициентами $\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ и $\frac{1}{k_0} \left(\frac{\partial k}{\partial P} \right)_T$ (например, в ряду MeBr, где Me = Li, Na, K, Rb) по данным работы [17].

В ряде работ рекомендованы уравнения вида (II, 6). К ним относятся, в частности, приближенные зависимости между энтропией и теплоемкостью элементов [51, 52], энтропией и электропроводностью, объемом и энтропией [50], атомным объемом и сжимаемостью элементов [51, 52], плотностью жидкости и скоростью звука в ней [53] (см. также [54]), плотностью жидкости и ее адиабатной сжимаемостью [55].

К зависимостям (II, 7) относятся уравнения вида

$$\ln G_0'' = A_2 G' + B_2, \quad (\text{II}, 14)$$

в которых сравниваются два свойства G_0'' и G' , входящие в соотношение

$$G'' = G_0'' e^{-\frac{G'}{RT}}. \quad (\text{II}, 15)$$

Уравнение (II, 14) справедливо для диффузии (G' — энергия активации и G_0'' — коэффициент диффузии) [57—60] и электропроводности (G' — энер-

гия активации, G''_0 — коэффициент электропроводности) [61—66]. Во многих случаях уравнение (II, 14) оказывается справедливым в широком интервале значений G' и G''_0 ; так, в работе [65] было показано, что для электропроводности χ полимеров с сопряженными связями оно справедливо в диапазоне 60 порядков изменения χ и 20-кратного изменения энергии.

Примером соотношения (II, 1), в котором одно из свойств является комплексным, могут служить уравнения, найденные в работах [67], [68], [69] и [70]. Примером линейной зависимости между двумя сложными функциями является уравнение, связывающее рефракцию с константой Саудерса [71].

Микросвойства

Вначале рассмотрим возможность применения соотношения (II, 1) к двум микросвойствам и прежде всего к расстоянию между различными частицами. Подобного рода случаи представлены на рис. 81 и 82.

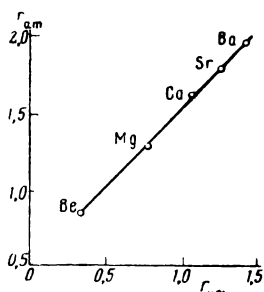


Рис. 81. Взаимосвязь между ионными $r_{\text{ион}}$ и атомными $r_{\text{ат}}$ радиусами элементов подгруппы бериллия (Å) [75]

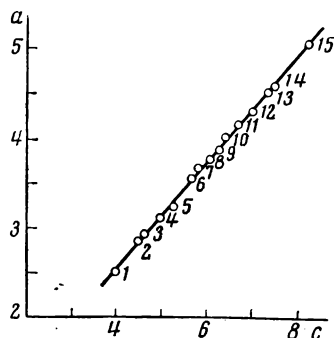


Рис. 82. Взаимосвязь между периодами элементарных ячеек a и c некоторых веществ с гексагональной решеткой (Å) [75]

1 — α -Co; 2 — BeO; 3 — CuH; 4 — α -Ta₂C; 5 — GaN; 6 — InN; 7 — He; 8 — H₂; 9 — ZnS; 10 — γ -MnS; 11 — CdS; 12 — CdSe; 13 — β -H₂O; 14 — β -AgJ; 15 — β -SiO₂

Первый из них является одним из примеров зависимости

$$r_{\text{ат}} = A_2 r_{\text{ион}} + B_2 \quad (\text{II, 16})$$

(см. [73, 74]), второй — примером зависимости

$$a = A_2 c + B_2; \quad (\text{II, 17})$$

в последней сравниваются значения параметров решетки в ряду изоструктурных веществ. Другие примеры (II, 17) приведены в [75]. Экспериментальные данные, найденные для боридов Ce, Th и U [76], боридов U, Ho, Gd [77], MeCl₃ (Me = Al, In, Tl, Lu, Yb, Tu, Er, Ho, Y, Dy) [78], для монооксидов [79] и гидридов [80] редких земель, халькогенидов платины [81], вольфрамов некоторых элементов [82] и для многих других изоструктурных соединений, также описываются этим уравнением.

К (II, 16) и (II, 17) можно присоединить [83] и взаимосвязь между ионными и ковалентными расстояниями в кристаллах, например для соединений цинка с элементами подгруппы кислорода (эти величины можно найти в работе [84]), между радиусами ионов с различными зарядами, например между r_X^- и $r_{X^{2-}}$, где X = O, S, Se (по данным, приведенным в

[85]), и между радиусами ионов и их деформируемостью, в частности в ряду Cl^- , Br^- и I^- по данным работы [86].

Линейная зависимость между радиусами «недеформированных» газовых ионов и кристаллохимическими радиусами ионов была установлена К. С. Красновым [87].

На основании данных, приведенных в обзоре Г. В. Самсонова [88], можно говорить о практически линейной зависимости между параметрами решетки и радиусами атомов для боридов редкоземельных элементов (немонотонность хода обеих величин не может сильно отразиться на результатах, так как максимумы на зависимостях $a - z$ и $r - z$ совпадают).

Рассмотрим некоторые примеры применения второго метода сравнительного расчета, когда G' — микросвойство, а G'' — макросвойство.

К ним относится уравнение

$$a = A_2 d + B_2, \quad (\text{II}, 18)$$

в котором сравниваются параметры решетки кристалла с плотностью (см., например, рис. 83). Аналогичная связь была установлена между атомными радиусами и плотностями [90]. В работах [91, 92] найдена линейная зависимость между радиусами частиц и их рефракциями. Э. П. Сальдау [93] рекомендовал зависимость вида (II, 1) между показателем преломления и размером элементарной ячейки для изоморфного ряда форстерит — фаялит.

Возможность применения соотношения (II, 6) для связи между твердостью и межатомным расстоянием в молекулах была установлена в работе [94] (см. также [95]).

РАСТВОРЫ

Начнем с рассмотрения примеров, когда оба свойства относятся к раствору.

Найденная в [96] связь между величиной δ_i , характеризующей изменение содержания свободного растворителя в растворе с изменением температуры, и диэлектрической проницаемостью ϵ может быть выражена уравнением вида (II, 1). В ряду $\text{Li}-\text{Cs}$ из линейной зависимости выпадает только Li .

Для обработки данных по свойствам стекол Л. И. Демкина [97] предложила воспользоваться уравнением (II, 11). Эта рекомендация мотивируется тем, что, во-первых, в этом случае на разбросе экспериментальных точек не сказывается погрешность определения состава стекол; это весьма существенно, так как точность измерения оптических постоянных и плотности стекол значительно выше по сравнению с точностью определения их состава. Во-вторых, гиперболические кривые диаграммы свойство — состав большей частью превращаются в прямые в координатах свойство — свойство и в них гораздо отчетливее проявляется дискретность изменения свойств стекол. Для более надежного обнаружения последних Демкина использует метод линейного преобразования координат, позволяющий резко увеличить разность коэффициентов наклона соответствующих прямых: по одной из осей откладывается не величина, а разность между измеренными и рассчитанными значениями. На рис. 84 эти данные иллюстрируются на примере стекол системы $\text{PbO} - \text{P}_2\text{O}_5$.

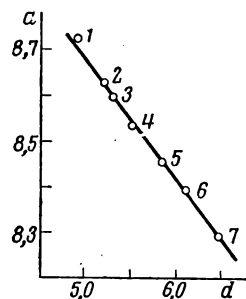


Рис. 83. Взаимосвязь между плотностью d (г/см³) и параметром кристаллической решетки a (Å) сульфидов Me_2S_3 ряда редкоземельных элементов [89]

1 — La; 2 — Ce; 3 — Pr;
4 — Nd; 5 — Sm; 6 — Gd;
7 — Dy

К этим соотношениям можно прибавить и некоторые другие, в частности, зависимость между кажущимися молярными рефракциями ряда солей в растворах и текучестью растворов. Линейная зависимость между ними следует из опытных данных, найденных при изучении водных растворов нитратов некоторых редкоземельных элементов [99].

В ряде работ А. Ф. Капустинского и соавторов [100—103] были установлены зависимости вида (II, 7), связывающие парциальные молярные теплоемкости и энтропии ионов в растворах $[\psi(G'') = \bar{C}_P, \bar{S}_2]$ с их кристаллохимическими радиусами $[f(G') = r^{-1}]$.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Чистые вещества

Рассмотрим зависимости вида (II, 1), в которых оба свойства являются характеристиками фазового превращения в однокомпонентной системе. Начнем со случаев, когда G' и G'' относятся к одному и тому же превращению. Примером подобного рода зависимостей является уравнение

$$P_{кр} = A_2 t_{кр} + B_2, \quad (\text{II, 19})$$

в котором сопоставлены критические температуры и давления в ряду гомологов [104, 105] (см. рис. 85). Для n -алканов в работе [107] были

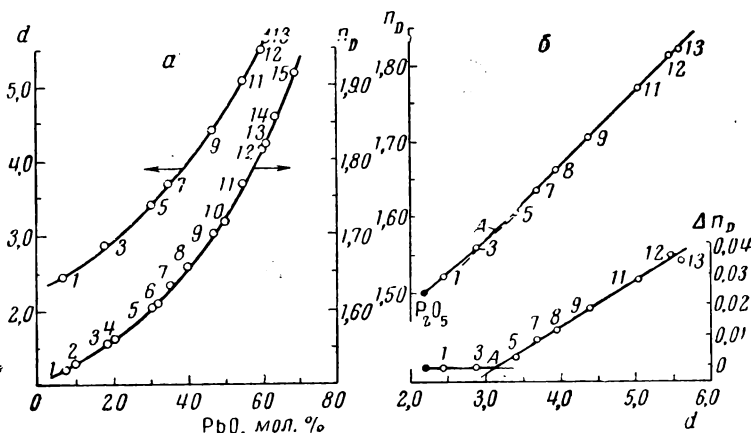


Рис. 84. Диаграмма состав — плотность (а) и показатель преломления — плотность (б) для стекол системы $\text{PbO} - \text{P}_2\text{O}_5$ [98]

Цифры обозначают стекла различного состава

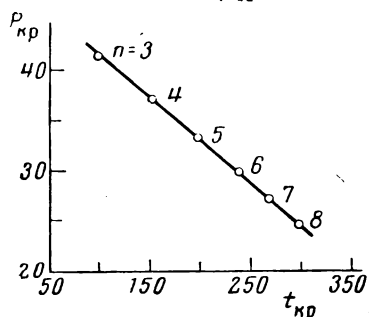


Рис. 85. Взаимосвязь между критической температурой $t_{кр}$ (°C) и критическим давлением $P_{кр}$ (атм) в ряду n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ [106]

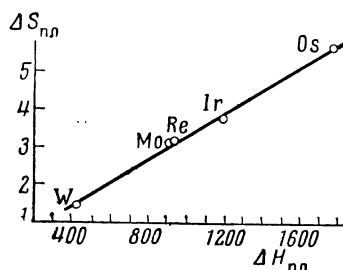


Рис. 86. Взаимосвязь между теплотой плавления $\Delta H_{пл}$ (ккал/моль) и энтропией плавления $\Delta S_{пл}$ (э. е.) гексафторидов некоторых металлов [109]

Т а б л и ц а 18

Результаты вычисления значений критических давлений $P_{кр}$ (атм) некоторых углеводородов [105]

Углеводород	Формула	$P_{кр}$	Углеводород	Формула	$P_{кр}$
n-Алканы			3-Метилалканы		
Нонан	C_9H_{20}	22,2	3-Метилоктан	C_9H_{20}	23,5
Декал	$C_{10}H_{22}$	20,1	3-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	21,5
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	18,3	3-Метилдекан	$C_{11}H_{24}$	19,9
Додекан	$C_{12}H_{26}$	16,6	3-Метилундекан	$C_{12}H_{26}$	18,1
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	15,1	3-Метилдодекан	$C_{13}H_{28}$	16,6
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	13,7	3-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	15,4
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	12,4	3-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	14,1
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	11,2	3-Метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	12,9
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	10,0	3-Метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	11,8
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	8,9	3-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	10,8
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	7,9	3-Метилоктадекан	$C_{19}H_{40}$	9,9
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	6,9	3-Метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	8,9
2-Метилалканы			2,2-Диметилалканы		
2-Метилоктан	C_9H_{20}	22,7	2,2-Диметилгептан	C_9H_{20}	23,5
2-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	20,8	2,2-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	21,5
2-Метилдекан	$C_{11}H_{24}$	19,1	2,2-Диметилнонан	$C_{11}H_{24}$	19,8
2-Метилундекан	$C_{12}H_{26}$	17,5	2,2-Диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	18,6
2-Метилдодекан	$C_{13}H_{28}$	16,1	2,2-Диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	16,7
2-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	14,8	2,2-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	15,4
2-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	13,6	2,2-Диметилтридекан	$C_{15}H_{32}$	14,2
2-Метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	12,4	2,2-Диметилтетрадекан	$C_{16}H_{34}$	13,1
2-Метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	11,4	2,2-Диметилпентадекан	$C_{17}H_{36}$	12,1
2-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	10,4	2,2-Диметилгексадекан	$C_{18}H_{38}$	11,3
2-Метилоктадекан	$C_{19}H_{40}$	9,5	2,2-Диметилгептадекан	$C_{19}H_{40}$	10,0
2-Метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	8,6	2,2-Диметилоктадекан	$C_{20}H_{42}$	9,0

рекомендованы значения $A_2 = -0,082268$ и $B_2 = 71,80$. В табл. 18 приведены результаты вычисления по уравнению (II, 19) критических давлений некоторых углеводородов, для которых экспериментальные данные отсутствуют.

Приближенное линейное уравнение, связывающее критическую температуру с нормальной точкой кипения, было найдено в работе [108].

Еще одним примером может служить зависимость

$$\Delta S_{ф.п} = A_2 \Delta H_{ф.п} + B_2, \quad (\text{II}, 20)$$

в которой сопоставлены изменения энтальпии и энтропии при данном фазовом превращении. Она подтверждается для плавления результатами, приведенными на рис. 86. На основании опытных данных, найденных в [110], можно воспользоваться уравнением (II, 20) для сравнения

характеристик парообразования фторидов и оксифторидов различных металлов. То же уравнение можно применять и для сублимации [111, 112]. Параллелизм в изменении $\Delta V_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ [113] в случае гомологических рядов может быть описан соотношением (II, 1) [114].

Как показано в работе [115] на примере 10 жидкостей, в точке кипения справедливо приближенное уравнение, связывающее изобарные теплоты жидкости и пара ($A_2 = 0,983$; $B_2 = -10,87$).

Анализ результатов работы [116], посвященной влиянию природы газовой среды на скорость испарения щелочных хлоридов, приводит к

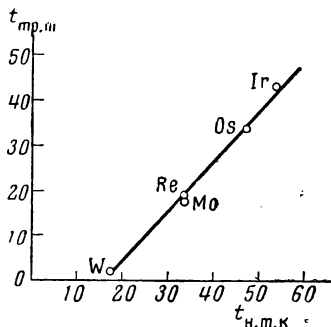


Рис. 87. Взаимосвязь между нормальной температурой кипения $t_{н.т.к}$ (°C) и температурой в тройной точке $t_{тр}$ (°C) в ряду гексафторидов некоторых металлов [109]

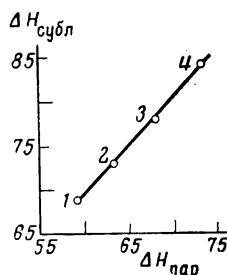


Рис. 88. Взаимосвязь между теплотой парообразования $\Delta H_{пар}$ (ккал/моль) и теплотой сублимации $\Delta H_{субл}$ [119]
1 — LaCl₃; 2 — CeCl₃; 3 — PrCl₃; 4 — NdCl₃

параллелизму между их летучестью l_{MeCl} и температурой кипения $t_{н.т.к}$. В ряде случаев эта зависимость может быть выражена приближенным линейным соотношением

$$l_{MeCl} = A_2 t_{н.т.к} + B_2. \quad (II, 21)$$

Справедливость уравнения (II, 14), в котором G' — теплота парообразования, а G'' — давление насыщенного пара (при данной температуре), была показана на примере некоторых эфиров [117, 118] и углеводов [118].

Теперь обратимся к тем зависимостям, в которых G' и G'' являются характеристиками различных фазовых превращений. Примером таких зависимостей являются

$$t''_{ф.п} = A_2 t'_{ф.п} + B_2 \quad (II, 22)$$

и

$$\Delta H''_{ф.п} = A_2 \Delta H'_{ф.п} + B_2. \quad (II, 23)$$

В первом уравнении сравниваются температуры различных фазовых превращений (например, нормальные точки кипения и температуры тройной точки или температуры превращения и плавления), во втором — теплоты различных фазовых превращений. Эти зависимости иллюстрируются соответственно рис. 87 и 88 (см. также [3] и [83]).

На примере инертных газов и некоторых гомологических рядов углеводов были установлены линейные зависимости

$$t_{кр} = A_2 \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_{н.т.к} + B_2 \quad (II, 24)$$

и

$$P_{кр} = A_2 \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_{н.т.к} + B_2 \quad (II, 25)$$

Сопоставление опытных [106] и вычисленных по уравнению (II, 24) значений критических температур $t_{кр}$ (°C) в некоторых гомологических рядах углеводородов [105]

Углеводород	Формула	$t_{кр}$		
		по [106]	вычислено	$\Delta_{\text{опытн. — вычисл.}}$
<i>n</i>-Алканы; $A_2=11\,340$, $B_2=-240,85$				
Пропан	C_3H_8	96,81	97,08	-0,27
Бутан	C_4H_{10}	152,01	152,07	-0,06
Пентан	C_5H_{12}	196,62	196,42	+0,20
Гексан	C_6H_{14}	234,7	234,38	+0,32
Гептан	C_7H_{16}	267,01	267,18	-0,17
Октан	C_8H_{18}	296,2	296,44	-0,24
2-Метилалканы; $A_2=11\,450$, $B_2=-249,2$				
2-Метилбутан	C_5H_{12}	187,8	187,7	+0,1
2-Метилпентан	C_6H_{14}	224,9	225,0	-0,1
2-Метилгексан	C_7H_{16}	257,9	258,1	-0,2
2-Метилгептан	C_8H_{18}	288	288,0	0,0
3-Метилалканы; $A_2=11\,400$, $B_2=-247,0$				
3-Метилпентан	C_6H_{14}	231,5	231,4	+0,1
3-Метилгексан	C_7H_{16}	262,4	262,9	-0,5
3-Метилгептан	C_8H_{18}	292	291,8	+0,2
2,2-Диметилалканы; $A_2=11\,600$, $B_2=-261,2$				
2,2-Диметилбутан	C_6H_{14}	216,2	216,4	-0,2
2,2-Диметилпентан	C_7H_{16}	247,7	247,5	+0,2
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	278,5	278,2	+0,3
1-Алкены; $A_2=12\,100$, $B_2=-258,2$				
1-Пропен	C_3H_6	91,76	91,5	+0,26
1-Пентен	C_5H_{10}	201	201,0	0,0
1-Гексен	C_6H_{12}	243,5	243,8	-0,3
<i>n</i>-Алкилбензолы; $A_2=8800$, $B_2=-87$				
Толуол	C_7H_8	320,6	320,4	+0,2
Этилбензол	C_8H_{10}	346,4	344,0	+2,4
<i>n</i> -Пропилбензол	C_9H_{12}	365,6	365,6	0,0
1-Алкины; $A_2=10\,000$, $B_2=-169,8$				
1-Пропин	C_3H_4	127,9	128,2	-0,3
1-Бутин	C_4H_6	190,5	190,2	+0,3
1-Пентин	C_5H_8	220,3	220,2	+0,1

между коэффициентами $(\partial t/\partial P)_{н.т.к}$ и критическими температурами [105]. С помощью этих уравнений найдены значения $t_{кр}$ и $P_{кр}$ неизученных углеводородов. Точность этого метода иллюстрируется данными, приведенными в табл. 19 и 20.

В работах [120, 121] было предложено уравнение

$$\lg P_{кр} = A_2 \lg \Pi + B_2, \quad (\text{II, 26})$$

где Π — парахор. В работе [122] аналогичные зависимости были рекомендованы для парахора, с одной стороны, и теплоты парообразования и внеш-

Сопоставление опытных [106] и вычисленных по уравнению (II, 25) значений критических давлений $P_{кр}(ат.м)$ в некоторых гомологических рядах углеводородов [105]

Углеводород	Формула	$P_{кр}$		$\Delta_{опытн. - вычисл.}$
		по [106]	вычислено	
n-Алканы; $A_2 = -1000$, $B_2 = 71,85$				
Пропан	C_3H_8	42,01	42,15	-0,14
Бутан	C_4H_{10}	37,47	37,20	+0,27
Пентан	C_5H_{12}	33,31	33,29	+0,02
Гексан	C_6H_{14}	29,92	29,94	-0,02
Гептан	C_7H_{16}	27,01	27,06	-0,05
Октан	C_8H_{18}	24,64	24,47	+0,17
2-Метилалканы; $A_2 = -925$, $B_2 = 68,2$				
2-Метилбутан	C_5H_{12}	32,9	32,9	0,0
2-Метилпентан	C_6H_{14}	29,95	29,9	0,0
2-Метилгексан	C_7H_{16}	27,2	27,2	0,0
2-Метилгептан	C_8H_{18}	24,8	24,8	0,0
2-Метилалканы; $A_2 = -980$, $B_2 = 71,8$				
3-Метилпентан	C_6H_{14}	30,83	30,82	+0,01
3-Метилгексан	C_7H_{16}	28,1	28,1	0,0
3-Метилгептан	C_8H_{18}	25,6	25,6	0,0
2,2-Диметилалканы; $A_2 = -960$, $B_2 = 70,3$				
2,2-Диметилбутан	C_6H_{14}	30,67	30,78	-0,11
2,2-Диметилпентан	C_7H_{16}	28,4	28,1	+0,3
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	25,6	25,7	-0,1

ней работы парообразования — с другой. Описаны также уравнения вида (II, 7), в которых $f(G') = \lg G'(G' - \text{парахор})$, а $\psi(G'') = G''$, где $G'' = V_{кр}$, $T_{кр}$ и $P_{кр}$ [121], $T_{н.т.к}$ и $T_{кр}$ [123]. В первом приближении для различных металлов соблюдается линейная зависимость между температурным интервалом существования жидкой фазы и отношением средней энергии дыркообразования к энергии испарения [124].

Перейдем к зависимостям, в которых G' — характеристика фазового превращения, а G'' — свойство вещества. Рассмотрим вначале уравнения, в которых G'' — макросвойство.

В ряде работ были установлены зависимости вида (II, 1), в которых G' — температура плавления. Линейная взаимосвязь между температурой плавления и показателем преломления найдена для углеводородов и нефтяных фракций [125] и для ионных кристаллов [126].

Ю. В. Мнюх [127] установил линейную зависимость между температурой плавления и энтальпией n-алканов при данной температуре T ($T < T_{пл}$). Этот пример соотношения (II, 1) представляет тот интерес, что и $T_{пл}$ и H_T являются свойствами, монотонно изменяющимися в гомологическом ряду.

А. Виноградов [128] нашел, что для металлов между $t_{пл}$ и средней атомной теплоемкостью в интервале от $0^\circ K$ до $T_{пл}$ существует линейная зависимость, в которой $A_2 = 0,00104$ и $B_2 = 5,45$.

Между температурой плавления и усадкой металлов также существует приближенная линейная зависимость [128a].

Если исключить MeF и LiX ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, J}$), то между изменением объема при плавлении солей и некоторыми их свойствами также существует линейная зависимость [306].

Линейная зависимость между изменением энтропии при испарении и молярными объемами в ряду сходных веществ была показана на примере ряда $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ ($\text{R} = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_5\text{H}_{11}$) в работе [83]. Там же указывалось на справедливость (II, 1) для $G' = t_{\text{н.т.к}}$ и $G'' = M$ (молекулярный вес) в ряду $\text{CF}_m\text{Cl}_{4-m}$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4$).

Зависимости вида (II, 6) для гомологических рядов справедливы для давления насыщенного пара и вязкости жидкости [83] (см. также [129]), для теплоемкости и точки кипения [130], для теплоты парообразования и скорости ультразвука, экстраполированной на температуру, при которой $V^{\text{п}} = 22,4 \text{ л}$ [131]. На одном примере зависимость типа (II, 6) иллюстрируется рис. 89.

Данные, приведенные в работе [50], свидетельствуют о существовании приближенной линейной зависимости вида (II, 7) между температурой плавления и энтропией в ряду элементов подгруппы лития. Соотношение вида (II, 7) было установлено в работах В. Гупта между показателем преломления [$f(G') = n^{0,35}$] и нормальной точкой кипения (критической температурой) [$\psi(G'') = T_{\text{н.т.к}}, T_{\text{кр}}$] [133] и Мокрушина между молярным объемом в нормальной точке кипения [$f(G') = V_{\text{н.т.к}}^{2/3}$] и поверхностным натяжением [$\psi(G'') = \sigma$] [134, 135].

Зависимости вида (II, 1), в которых одна из сравниваемых величин является комплексом свойств, были найдены в ряде работ: рефракция — нормальная точка кипения [136, 137]¹, рефракция — критическая температура [138, 139], коэффициент $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_{\pi}$ — критическая температура [140]². Примером (II, 8), в котором G' — комплексное свойство, является уравнение, рекомендованное С. А. Войткевичем ($G' = V^{2/3} \cdot \sigma$; $G'' = P$) [141]. Примером сравнения двух комплексных свойств служит взаимосвязь между паракором и рефракцией. Она может быть подтверждена многими другими результатами, например данными, найденными для $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{F}$ [142].

Приведем теперь несколько примеров линейных соотношений, в которых G'' — микросвойство.

Связь между температурами кипения и атомными радиусами была установлена в работах [143] и [144]. Аналогичная зависимость была найдена между критической температурой и атомными радиусами [145] и температурой плавления и атомными радиусами анионов галогенидов щелочных металлов [83, 146]. Автор последней работы оценил точки плавления солей астатина и франция (табл. 21).

Сравнивая различные свойства элементов, Хенглейн [147] установил, что некоторые физические свойства галогенов являются линейной функцией их атомных объемов в точке кипения.

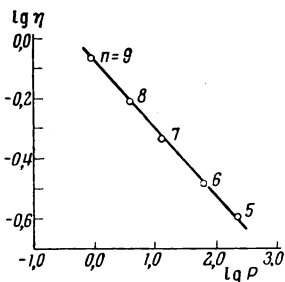


Рис. 89. Взаимосвязь между давлением насыщенного пара P (мм рт. ст.) и вязкостью η (сПа) в ряду 1-алкенов C_nH_{2n} при 0°C [132]

¹ В первой из этих работ указывалось и на линейную зависимость между показателем преломления и температурой кипения.

² v, τ, π — приведенные объем, температура и давление.

Т а б л и ц а 21

Результаты вычисления значений температур плавления $t_{\text{пл}}$ ($^{\circ}\text{C}$) некоторых солей астатина и франция [146]

Соединение	$t_{\text{пл}}$	Соединение	$t_{\text{пл}}$
LiAt	440	FrF	645
NaAt	622	FrCl	620
KAt	670	FrBr	605
RbAt	632	FrJ	585
CsAt	613	FrAt	580

Жолье [148] нашел зависимость поверхностного натяжения $\sigma_{30^{\circ}\text{C}}$ от числа атомов углерода в различных галогензамещенных *n*-алканов; она отвечает соотношению (II, 1), в котором r — ковалентный радиус галогена. В работе О. А. Осипова [149] подобная зависимость была установлена для различных солей (r — ионный радиус).

Растворы

Вначале опишем уравнения, в которых обе величины являются характеристиками фазовых превращений.

В работе [150] на основании данных по изучению растворимости 24 углеводородов в жидком метане от их $t_{\text{пл}}$ до $(t_{\text{кр}})_{\text{CH}_4}$ была найдена линейная зависимость между нижней критической температурой растворения и параметром растворимости Гильдебрандта.

В упомянутой выше работе [118] было показано, что уравнение вида (II, 14) справедливо для растворимости родственных веществ в данном растворителе (G' — теплота растворения, G'' — растворимость); см. также [151]. В работе [152], являющейся продолжением работы [118], Берроуз, уподобив испарение чистых жидкостей выделению из них газов, пришел к выводу, что для каждого из этих процессов справедлива зависимость

$$T\Delta S = A_2\Delta H + B_2, \quad (\text{II}, 27)$$

где ΔS относится к стандартному состоянию $P = 1$ мм рт. ст., причем для обоих процессов действительно общее уравнение, в котором $A_2 = 0,45$ и $B_2 = 7$.

Другие примеры зависимостей вида (II, 20) и (II, 27) перенесены в следующий раздел.

Зависимость вида (II, 8), в которой G' — изменение объема при образовании осадков солей бария и сульфидов различных металлов, а G'' — их растворимость в воде, была установлена в [153].

Теперь обратимся к примерам, в которых характеристики фазового равновесия в растворе сопоставляются со свойствами чистого вещества.

В работе [154] сравнивались силовые постоянные газов Леннарда-Джонса с логарифмами их растворимости в данном растворителе.

В ряде исследований было использовано соотношение вида (II, 7)

$$\lg G'' = A_2\varepsilon^{-1} + B_2, \quad (\text{II}, 28)$$

в котором диэлектрическая проницаемость растворителя ε сравнивается с растворимостью [155—157] или с объемом удерживания в газожидкостной хроматографии [158]. В последнем случае можно воспользоваться уравнением (II, 28) для выбора неподвижной фазы при хроматографическом разделении газовых смесей.

В заключение рассмотрим зависимости, в которых сравниваются характеристики фазового равновесия в растворах с характеристиками фазового равновесия чистого вещества.

При изучении взаимосвязи между критической температурой смешения $t_{кр}$ различных веществ с n -алканами и $t_{н.т.к}$ последних было обнаружено [159], что для CH_3OH , SO_2 , CH_3CONO , CH_3COOH , CH_3COCH_3 и бис- β -хлорэтилового эфира справедливо уравнение

$$t_{кр} = A_2 t_{н.т.к} + B_2. \quad (\text{II}, 29)$$

Зависимость вида (II, 2) в логарифмических шкалах была установлена Колларом и Прозтом [160]

$$\lg \Delta T = A_2 \lg T_{н.т.к} + B_2. \quad (\text{II}, 30)$$

Здесь при данном давлении сопоставлены температура кипения растворителя с повышением температуры кипения раствора.

Уравнение вида (II, 8), в котором G' — критическая температура газов, G'' — их растворимость в данном растворителе, было найдено в работе [161]. Как видно из рис. 90, на котором в графической форме представлены результаты работы [162], они отвечают второму методу сравнительного расчета. Установленную в [163] зависимость между коэффициентом эвтектического взаимодействия и разностью в температурах плавления компонентов также можно отнести к этому методу.

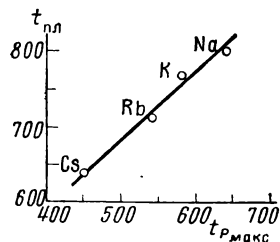


Рис. 90. Взаимосвязь между температурами $t_{P\text{ макс}}$ ($^{\circ}\text{C}$), отвечающими максимальному давлению при равновесии водяного пара с MeCl , и температурами плавления солей $t_{\text{пл}}$ ($^{\circ}\text{C}$) [162]

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1

Соотношения (II, 1), (II, 6) и другие могут быть широко использованы для химических реакций и различных процессов, которые являются промежуточными между фазовыми превращениями и химическим взаимодействием.

Рассмотрим сначала зависимость вида

$$\Delta H = A_2 G' + B_2, \quad (\text{II}, 31)$$

в которой теплота (энергия) процесса сравнивается с другой его характеристикой.

Одним из первых на линейную взаимосвязь между значениями двух свойств ряда веществ указал Н. Н. Бекетов в 1865 г. Начав с рассмотрения отдельных веществ [164], он в дальнейшем пришел к обобщению [165], отметив, что параллелизм, существующий между сжатием и теплотой образования, в ряде случаев отвечает линейной зависимости между этими характеристиками процесса. Это означает, что

$$\Delta H = A_2 \Delta V + B_2. \quad (\text{II}, 32)^1$$

Предметом обсуждения в ряде работ [166—172] было соответствие степени сжатия при образовании соединения его устойчивости. Соотношение между сжатием химического соединения и другими его свойствами рассмотрено в работах [173—176].

Для некоторых веществ закономерность (II, 32) можно связать с тем, что сжатие при образовании соединения будет тем меньше, а теплота

¹ Здесь ΔV — условная величина, так как одни авторы сопоставляют ΔH с абсолютным сжатием, другие — с коэффициентом сжатия (см. ниже), третьи выражают величину сжатия в процентах и т. д.

образования тем больше, чем ярче выражен ионный характер связи [176]. Уравнение, аналогичное (II, 32), было рассмотрено Боусфильдом [177]. А. А. Баландин [178] предложил формулу, которую можно привести к виду, аналогичному (II, 32); в ней вместо ΔV константа сжатия s (равная мольному объему соединения, отнесенному к сумме атомных объемов элементов). Несколько ранее он же нашел линейную зависимость между теплотами образования солей и их спектральными характеристиками [179].

Бильтц [180] установил зависимость между разностью стандартных потенциалов компонентов и теплотами образования двойных интерметаллических соединений с общим элементом, имеющих одинаковый стехиометрический состав. Кубашевский и Эванс [181] отметили неточность соотношения Бильтца, указав на решающее влияние различия в природе связи, и предложили пользоваться им для соединений, образованных за счет главных валентностей. Они приводят [181] уравнение вида

$$\Delta H = A_2 \epsilon_0 + B_2, \quad (\text{II}, 33)$$

в котором теплоты образования MeCl_2 , MeCl , MeBr , MeSO_4 , MeO сопоставлены со стандартными потенциалами катионов (потенциалы анионов Кубашевский и Эванс из расчета исключают, так как в каждой группе веществ анионы являются общими). Уравнение (II, 33) весьма приближенно: ему отвечает погрешность порядка ± 10 ккал/моль. Это уравнение можно уточнить, если отнести к образованию соединений, растворенных в воде. Справедливость этого была показана в работе [182] для многих солей 34 различных кислот. При этом оказалось, что наклон $\Delta H - \epsilon_0$ -прямой для разных групп соединений колеблется в сравнительно небольшом интервале значений и в среднем равен 21,2 (см. также [183]).

Лотье [184] обратил внимание на существование зависимости (для некоторых групп неорганических соединений) вида

$$\Delta H'' = A_2 \Delta H' + B_2, \quad (\text{II}, 34)$$

связывающей теплоты образования, растворения (и гидратации).

В. П. Шишочкин [185, 186] показал, что для некоторых рядов неорганических соединений экспериментальные данные удовлетворяют уравнению

$$\Delta H = A_2 I + B_2, \quad (\text{II}, 35)$$

где ΔH — стандартная теплота образования, отнесенная к 1 г-эке, а I — ионизационный потенциал соответствующего элемента (см. также [187]).

В работе [188] упоминалось о приближенной зависимости

$$\Delta H_{\text{дисс}} = A_2 T_{\text{дисс}} + B_2, \quad (\text{II}, 36)$$

связывающей температуры и теплоты диссоциации карбонатов (см. также [189] и рис. 91).

В. А. Комаров нашел [190], что для однотипных реакций ¹

$$\Delta H_{298}^\circ = A_2 T_{\text{н.р}} + B_2, \quad (\text{II}, 37)$$

где $T_{\text{н.р}}$ — температура начала реакции. Эта зависимость была найдена на основании изучения процессов восстановления окислов металлов водородом и спиртом и диссоциации карбонатов.

В работе [192] применено приближенное уравнение

$$\Delta H = A_2 U + B_2, \quad (\text{II}, 38)$$

¹ Под однотипными реакциями В. А. Комаров, согласно определению, данному В. А. Киреевым [191], имеет в виду такие реакции, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует однотипный с ним по структуре молекул компонент другой реакции, находящийся в одинаковом с ним агрегатном состоянии.

в котором сопоставлены теплоты образования и энергии кристаллической решетки галогенидов металлов (см. также [193]).

В работах [194—196] была установлена линейная зависимость между энергией кристаллической решетки и некоторыми другими величинами. Данные, рекомендованные в [197] для U_{MeO_2} ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Pd}, \text{Au}, \text{Pt}$) и энергии связи $\text{Me} - \text{O}$, также удовлетворяют линейному соотношению.

В исследованиях, посвященных связи термодинамических свойств сольватации ионов с их термодинамическими свойствами в газовой фазе, Н. Е. Хомутов описал ряд уравнений вида (II, 1) [198—201], в частности

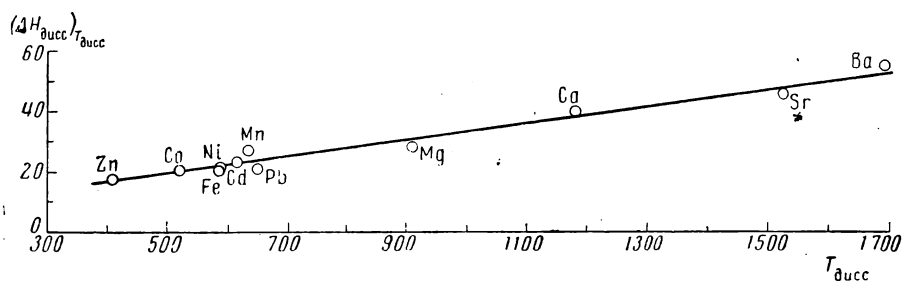


Рис. 91. Взаимосвязь между температурами $T_{\text{дисс}}$ и теплотами $(\Delta H_{\text{дисс}})_{T_{\text{дисс}}}$ (ккал/моль) диссоциации карбонатов некоторых двухвалентных металлов [189]

он показал, что теплоты сольватации в данном растворителе являются приближенной линейной функцией от их энтальпии в газовой фазе [200].

Моррис [202] установил линейную зависимость между теплотой гидратации анионов и их лиотропным числом ($A_2 < 0$).

В работе [203] линейная зависимость была найдена между теплотой образования ΔH и протонным магнитным резонансом в комплексных соединениях, в [204] и [205] — между ΔH и сдвигом частот колебаний $\Delta \nu_{\text{O-H}}$ (см. также [206]).

А. В. Киселев с соавторами [207] установили линейную зависимость между разностью теплот адсорбции на гидратированной и негидратированной поверхности кремнезема и смещением полосы поглощения свободной поверхности гидратированных групп кремнезема.

Уравнение (II, 31), где G' — энергия $\text{C} - \text{H}$ -связи, справедливо для элементарных реакций образования свободных радикалов при жидкофазном окислении [208].

Линейное изменение энергии диссоциации аминов с их потенциалами ионизации установлено в работе [209]. Была найдена аналогичная зависимость между энергией возбуждения и потенциалом ионизации углеводов [210]. Описана линейная зависимость между силовыми постоянными некоторых молекул и их энергией диссоциации [210]. Параллелизм в значениях энергии диссоциации $\text{Me} - \text{O}$ и энергии связи кислорода реагирующей молекулы с поверхностью катализатора окисления установлен в работе [212].

Найдены линейные зависимости между энергией диссоциации связей и некоторыми другими величинами [213—215].

На основании данных, определенных в работе [216], можно показать, что существует приближенная зависимость вида (II, 1), в которой сравнивается энергия σ -связей с энергией π -связей в молекулах $\text{Э}\dot{\text{X}}_3$ ($\text{Э} = \text{B}, \text{Al}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). В работе [217] приводится линейная зависимость между электронным сродством некоторых ароматических молекул и коэффициентом, характеризующим молекулярный орбитальный резонансный интеграл.

Согласно [218], энергия диссоциации двухатомных молекул связана с их потенциалом ионизации зависимостью вида (II, 6) (см. также [219]). Интересно отметить, что на графике $\lg E = f(\lg I)$ выпадают точки для Li_2 (в ряду Me_2) и F_2 (в ряду X_2), но точка для H_2 оказывается на одной прямой с Na_2 , K_2 , Rb_2 и Cs_2 .

Е. К. Золотарев [220] установил линейную зависимость между энергией гидратации ΔH_r изозарядных катионов и эквивалентным потенциалом иона ϕ , равным корню квадратному из отношения суммарного потенциала катионов к радиусу катиона. Таким образом, эту зависимость можно считать примером сопоставления простого свойства с комплексным (для трехвалентных катионов $A_2 = -79,8$; $B_2 = 327$). В другой работе [221], также посвященной гидратации ионов, найдено, что линейная зависимость существует между энергией гидратации и суммарным ионизационным потенциалом, отнесенным к радиусу. Автор этого исследования считает, что на основании установленного им соотношения можно объяснить изменение электродных потенциалов металлов в зависимости от их положения в периодической системе элементов.

Судя по значениям энергии связи кислорода с поверхностью окисного катализатора и энергии связи металла с кислородом в твердом окисле (см. [222]), между ними в первом приближении должна соблюдаться зависимость вида (II, 4). Хотя значения теплот диссоциации MeCl_2 ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) меняются немонотонно, но примерно также немонотонно меняются (хотя антибатно) и значения сумм теплот диссоциации Me с их первыми ионизационными потенциалами [223]. Поэтому сопоставление этих величин приводит к результатам, удовлетворяющим в первом приближении уравнению (II, 31) (выпадают точки только для Zn и Ni).

В ряде работ было показано существование линейной зависимости вида

$$\Delta E = A_2 G' + B_2 \quad (\text{II}, 39)$$

между шириной запрещенной зоны ΔE и некоторыми другими свойствами полупроводников, в том числе подвижностью носителей тока [224] (см. также [225])¹, относительным значением силового коэффициента [227], энергией связи [228], поляризацией [229], теплотой образования [230], энергией кристаллической решетки [231], теплотой атомизации и некоторыми другими свойствами [232–236].

2

Обратимся теперь к соотношению вида

$$\Delta Z = A_2 G' + B_2, \quad (\text{II}, 40)$$

где изобарный потенциал сравнивается с другой характеристикой химического процесса. Прежде всего укажем на уравнение

$$\Delta Z = A_2 \Delta H + B_2, \quad (\text{II}, 41)$$

связывающее основные термодинамические характеристики процесса — его тепловой эффект ΔH и изобарный потенциал ΔZ [237]. Это уравнение позволяет найти одну из входящих в него величин, не располагая значением энтропии. Последнее весьма существенно, так как наиболее распространенный метод определения энтропии, предусматривающий в общем случае измерение теплоемкости вещества при различных температурах, а также теплот и температур его фазовых превращений, является сложным и трудоемким, а применение статистического метода ограничено сравнительно простыми газообразными и немногими твердыми соединениями.

¹ В работе [226] дана критика взглядов, изложенных в [225].

Уравнение (II, 41) было широко использовано автором [238—241] и применено в ряде других работ [242—245]. Оно справедливо и для процессов комплексообразования [246—249] (см. также [250—252]). Линейное соотношение между тепловым эффектом и изобарным потенциалом было установлено и для процесса сольватации ионов [253—255]. В работе [256] показано применение уравнения (II, 41) для хемосорбции газов на металлах. К этим примерам можно было бы прибавить много других, в частности, на основании результатов обработки данных, найденных в исследованиях [257—259]. [См. также уравнение (II, 33)].

Другим примером зависимости вида (II, 40) служит уравнение

$$\Delta Z = A_2 \Delta S + B_2, \quad (\text{II, 42})$$

справедливость которого для процессов гидратации ионов показана в работе С. И. Дракина [260] (см. также [261]). Для адсорбции оно было рассмотрено в [261a].

Зависимость вида (II, 40), где G' — потенциал ионизации, установлена в работах [262—265]; аналогичное уравнение найдено для кинетики процессов присоединения радикала CF_3 к олефинам, их производным [266] и к замещенным бензола [267]. Для разности электроотрицательностей она была установлена в работе [268]¹. Сравнение суммарного изобарного потенциала возгонки металлов и последующей их ионизации с работой выхода электронов из металла [269] и в первом приближении с перенапряжением водорода и катодного восстановления кислорода на разных металлах [270] также может быть осуществлено с помощью уравнения (II, 40).

Связь вида (II, 40) между стандартными электродными потенциалами и изобарным потенциалом восстановления атомарным водородом окислов (или гидратов окислов) металлов установил Н. Д. Бирюков [271].—

Можно считать, что изобарный потенциал металлической решетки является примерно линейной функцией работы выхода электронов [272] и перенапряжения [270].—

Учитывая, что ΔZ пропорционален электродному потенциалу, к уравнениям вида (II, 40) следует отнести и зависимости, установленные Н. Е. Хомутовым [273, 274] для атомов — электронных аналогов. Эти зависимости справедливы как для водных, так и для неводных растворов.

По аналогичным причинам соотношения, найденные в работах [275—282], также можно отнести к (II, 40).

Приближенные уравнения вида (II, 40), выражающие взаимосвязь между работой выхода электрона и потенциалом нулевого заряда, были установлены в исследованиях [283] и [284].

Помимо нескольких упомянутых выше работ можно назвать и ряд других, авторы которых нашли связь между термодинамической характеристикой процесса (ΔZ) и кинетическими ее характеристиками. Так, в исследованиях В. А. Комарова [190, 285—287] была установлена зависимость (II, 40), в которой ΔZ_{298}° сопоставлялся с температурой начала реакции $T_{\text{н.р}}$; им же найдено, что

$$T_{\Delta Z=0} = A_2 T_{\text{н.р}} + B_2. \quad (\text{II, 43})$$

Это уравнение было подтверждено для реакций восстановления окислов металлов водородом [190], диссоциации карбонатов [286] и восстановления окислов металлов спиртами [287]. В. П. Корниенко [288—291] на

¹ В работе [268] при помощи найденных соотношений были вычислены значения показателей произведения растворимости pK для 18 неизвестных или неисследованных веществ: AuS (78), AgS (62), TiS (38), CrS (14), VS (—2), TiS (—10), Au_2S_3 (113), Mn_2S_3 (47), Cr_2S_3 (55), V_2S_3 (39), Ti_2S_3 (35), Sc_2S_3 (30), $\text{Ag}(\text{OH})_3$ (50), $\text{Cu}(\text{OH})_3$ (48), $\text{Au}(\text{OH})_2$ (39), $\text{Ag}(\text{OH})_2$ (36), InI (8), InCl (1).

примере формиатов и оксалатов Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn нашел приближенную линейную зависимость между температурой равного времени разложения в каждом из этих рядов солей и потенциалами ионизации I_{1+2} соответствующих металлов; он показал также, что изобарный потенциал реакций термического разложения этих солей связан с температурами равных скоростей реакции уравнением вида (II, 40). Однотипность реакций, изучавшихся Комаровым и Корниенко, делает понятным удовлетворительность полученных ими результатов, а влияние степени компактности и дисперсности объясняет довольно значительный разброс точек на соответствующих прямых.

В ряде работ найдены зависимости, которым можно придать вид

$$\Delta Z = A_2 v + B_2; \quad (\text{II, 44})$$

здесь изобарный потенциал процесса (или $\lg K$, или pK , или потенциал; в частности окислительно-восстановительный потенциал) сравнивается в ряду сходных процессов с частотами колебаний (или с их изменением) [204, 292—301]. Так, в работе [299] была установлена линейная зависимость между логарифмом константы устойчивости K комплексов, образованных двухвалентными металлами (Cu, Ni, Co и Mn) с этилендиамином и этилендиамином тетрауксусной кислоты и разностью волновых чисел максимумов в спектрах поглощения иона металла и внутрикомплексного соединения. Подобные соотношения можно распространить на другие комплексы с целью оценки значений K , трудно определяемых обычными методами.

Упомянем также исследования, где установлены зависимости, которые можно отнести к соотношениям вида (II, 8) и (II, 6). В них значения $\Delta Z(\lg K)$ данного процесса сравниваются с логарифмом другого свойства (характеристики процесса). К таким работам относится работа [302], посвященная роли химических реакций в термоионной эмиссии, и работа [303], в которой была установлена линейная зависимость между величиной константы диссоциации в ряду сложных эфиров алкилбензойных кислот и логарифмом коэффициента экстракции.

3

Многие исследования связаны с уравнением

$$\Delta S = A_2 \Delta H + B_2. \quad (\text{II, 45})$$

Так, в работах [246, 247, 304—306] показана применимость (II, 45) к процессу комплексообразования (см. также [307]), в [308—310] — к солевым эффектам, в [311, 312] — к ионному обмену (на сульфированных сополимерах стирола и бензола); в работе [313] это уравнение применено для окклюзии (иода на пористых красителях), в [314] — для адсорбции, в [315] — для гидролиза, в [316—321] — для гидратации (растворение солей), в [322—331] — для растворения газов и разложения органических соединений¹.

При применении уравнения (II, 45), как, впрочем, и других рассматриваемых уравнений, возможно разного рода варьирование: например, можно сопоставлять характеристики растворения данного газа в различных, но сходных по природе, растворителях и характеристики растворения близких по свойствам газов в одном растворителе.

В работах [246, 247, 304—331] был получен ряд интересных результатов. Так оказалось, что в ряду ионов с одинаковым типом гидратации величина интегрального изменения связанной энергии $T\Delta S$ однозначно определяет изменение энтальпии; следовательно, независимо от того, при

¹ В некоторых из упомянутых исследований применено уравнение вида (II, 27).

помощи каких факторов получена величина ΔH (путем варьирования температуры или сетчатости ионитов, или размера иона), ей всегда сопутствует одинаковая величина $T\Delta S$ [311]. На основании зависимости, установленной в работе [320], удалось оценить значения стандартной энтропии S_{298}° некоторых солей¹. В работе [331], посвященной процессам крашения, было изучено взаимодействие между некоторыми дисперсными красителями антрахинонового типа и органическими растворителями; автор установил, что величина A_2 зависит от полярности растворителя; таким образом, угловой коэффициент может быть использован для определения характера взаимодействия при растворении красящих веществ.

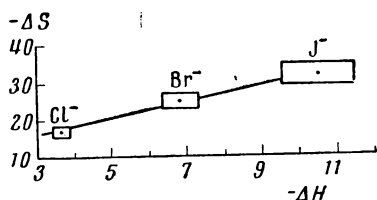


Рис. 92. Взаимосвязь между теплотой ΔH (ккал/моль·град) и энтропией ΔS (кал/моль·град) процессов экстракции [332]

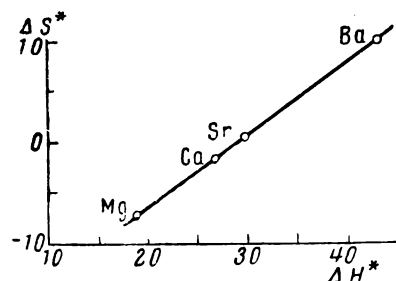


Рис. 93. Взаимосвязь между значениями ΔH^* (ккал/моль) и изменением энтропии ΔS^* (кал/моль·град) при самодиффузии ионов в силикатных расплавах $[K_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2]$ [333]

К рассмотренным примерам можно было бы прибавить ряд других. Так, уравнению (II, 45) соответствуют данные работы [332] (см. рис. 92) и результаты обработки данных, найденных в исследовании, посвященном самодиффузии щелочных ионов в силикатных расплавах [333] (рис. 93), результаты определения относительной силы алкилгалидов как акцепторов протонов [334], результаты исследования влияния катионов Me^+ (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) на образование хлоридных комплексов кадмия [335] и т. д.

Обзорные работы, посвященные уравнению (II, 45), написаны Ж. Лефлером [336] и О. Экснером [337].

Следует подчеркнуть два обстоятельства. Во-первых, уравнение (II, 45) непосредственно связано с уравнениями (II, 41) и (II, 42): любое из них вытекает из остальных двух. Во-вторых, из уравнения (II, 45) непосредственно вытекает (см., например, [338]) зависимость вида (II, 14), известная под названием компенсационного эффекта. Помимо упоминавшихся ранее работ [57—66, 117, 118], в которых этот эффект связывался главным образом с нехимическими процессами, существует много исследований, где его наличие установлено для химических процессов или процессов, приближающихся к химическим. В виде уравнения

$$\ln k_0 = A_2 E + B_2, \quad (II, 46)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и E — энергия активации, компенсационный эффект впервые был обнаружен в работе Констэбла [339] и в дальнейшем служил предметом изучения и обсуждения в других публикациях [340—383]: Так, в работе [355] были изучены отравление и модифицирование катализаторов; оказалось, что графики $\lg k_0$ — E для Cu — Cr - и Mg — Cr -катализаторов с различными

¹ $LiClO_4$ (29,3 э.е.), $RbNO_3$ (32,0 э.е.), $CsNO_3$ (31,7 э.е.), $Mg(NO_3)_2$ (36,0 э.е.), $Ca(ClO_4)_2$ (54,0 э.е.), $Sr(ClO_4)_2$ (55,6 э.е.).

добавками отвечают общей прямой. В работе [381] была установлена связь компенсационного эффекта с эффектом трансвлияния И. И. Черныева.

Необходимо иметь в виду, что компенсационный эффект может проявляться не только вследствие влияния разных образцов катализаторов одинаковой химической природы, но и в результате влияния способов приготовления одного и того же катализатора, а также в результате влияния изменения катализатора в процессе его работы.

Совпадение уравнений (II, 46) и (II, 45) иллюстрируется графиком (рис. 94), построенным на основании изучения закономерностей каталитической дегидрогенизации алкил-

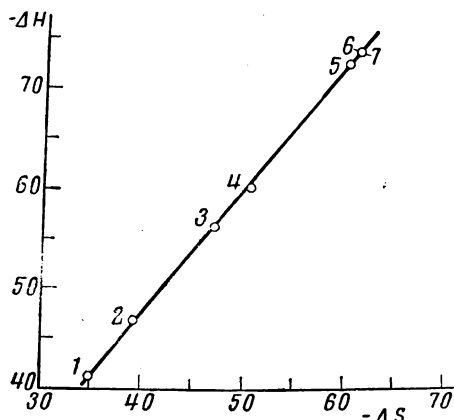


Рис. 94. Взаимосвязь между энтропиями ΔS (кал/град·моль) и энтальпиями ΔH (кал/моль) процессов адсорбционного вытеснения продуктов дегидрогенизации с активных центров катализатора [375]

1 — стирол; 2 — пропенилбензол; 3 — винилтолуол; 4 — винилксилол; 5 — метилстирол; 6 — изопропенилтолуол; 7 — изопропенилксилол

ароматических углеводородов, в результате чего был установлен параллелизм между ΔH и ΔS при адсорбционном вытеснении продуктов дегидрогенизации с активных центров катализатора.

Объяснению компенсационного эффекта уделено внимание в ряде исследований [342, 370, 371, 376, 378]. Попытка его теоретического обоснования сделана и в работе [384], где отмечена также возможность применения уравнения вида (II, 46) к различным процессам. Действительно, например, при растворении ряда сходных солей в данном растворителе получается линейная зависимость между логарифмом растворимости и энергией растворения (см. [385]).

Применимость уравнения вида (II, 46), по-видимому, не ограничивается рассмотренными случаями.

Можно было бы присоединить к ним результаты кинетических исследований (например, на электрохимическом материале) и некоторых других (см. также стр. 79—80 и 85).

Таким образом, хотя автор работы [337] не без основания считает, что линейные соотношения между энтальпией и энтропией в ряду родственных реакций, строго говоря, часто и не соблюдаются, однако если иметь в виду приближенный характер такого рода закономерностей и охват ими большого и разнородного фактического материала, то следует прийти к выводу о продуктивности их применения.

4

К соотношениям вида (II, 31), в которых обе сопоставляемые величины являются характеристиками химических процессов, относится и зависимость

$$E = A_2 \Delta H + B_2, \quad (\text{II, 47})$$

где сравнивается тепловой эффект с энергией активации [386—389]. Эта зависимость, которая известна как уравнение Поляни, послужила темой исследования и обсуждения в нескольких работах [390—399]. Так, в статье [390], посвященной связи между строением виниловых соединений и их способностью к полимеризации, было установлено, что в ряду бутадиен — стирол — метилакрилат — винилацетат по отношению к радика-

лам любого типа падает реакционная способность и убывает экзотермичность соответствующих реакций. В исследованиях, посвященных реакционной способности свободных углеводородных радикалов [391, 392], было высказано предположение, что A_2 является характеристикой типа электронного перехода, а B_2 — характеристикой данного ряда.

Эванс и Поляни произвели детальный теоретический анализ (II, 47), причем они исходили из предположения, что это соотношение своим происхождением обязано линейной зависимости E и ΔH от некоторого параметра λ . Н. Д. Соколов [395] указывает на сомнительность того, чтобы в общем случае мог существовать параметр, который, отражая особенности молекулярного взаимодействия в некотором ряду реакций в зависимости от структурных характеристик реагентов, в то же время отвечал условию, постулированному Эвансом и Поляни. Соколов делает попытку обоснования (II, 47), свободного от указанного недостатка. В работе Ю. Л. Спирина [399], посвященной энергии активации радикальных реакций, дан вывод уравнения (II, 47) из уравнения Лондона.

Зависимость между теплотой образования (разложения) промежуточных мультиплетных комплексов и энергией активации также выражается уравнением (II, 47) (см., например, [400]). С этим уравнением связаны и так называемые «вулканообразные кривые» [401—410], связывающие высоту энергетического барьера с адсорбционным потенциалом в гетерогенных каталитических реакциях и позволяющие подойти к решению вопроса о подборе оптимального катализатора. «Вулканообразные кривые» получены и в других кинетических исследованиях, в частности при изучении зависимости температуры достижения определенной степени превращения в зависимости от теплоты образования соединений [411].

В заключение отметим, что хотя уравнение (II, 47) является приближенным [396], однако оно приводит к вполне удовлетворительным результатам, если изучаемые процессы аналогичны (см., например, работы [412] и [413]).

5

С уравнением (II, 47) связано соотношение

$$\lg k = A_2 \lg K + B_2, \quad (\text{II, 48})$$

в котором сравниваются константа равновесия K и константа скорости реакции k . Действительно, если принять, что коэффициенты уравнения (II, 48) не зависят от температуры, то из (II, 48) непосредственно следует (II, 47).

Кинетические и термодинамические характеристики относятся к различным свойствам системы. Поэтому при их сопоставлении по уравнениям типа (II, 47) и (II, 48) хорошего соответствия в общем случае не наблюдается. Ведь ряды сродства не тождественны рядам реакционной способности. Однако в группе родственных веществ можно ожидать появления такого параллелизма. На это было обращено внимание более 50 лет тому назад в работе [414], где отмечался параллелизм между силой кислоты и ее каталитическим действием (см. также [415] и [416]). Количественная связь между ними впервые была дана Тэйлором [417].

Уравнение (II, 48) обычно называют уравнением Брэнстеда, так как в работах Брэнстеда и соавторов [418—421] оно было подвергнуто тщательному анализу. Если в соответствии с работой Брэнстеда считать, что k — каталитическая константа (константа скорости реакции, катализируемой кислотой или основанием), а K — константа диссоциации кислоты (или основания), то в (II, 47) E — энергия активации каталитического

процесса, а ΔH — теплота диссоциации кислоты (основания). Уравнение, аналогичное (II, 48), было выведено А. Н. Фрумкиным [422].

В ряде статей приводится вывод уравнения Брёнстеда, его анализ для различных процессов, обобщение и обоснование [423—425].

Это уравнение широко используется химиками; для примера сошлемся как на несколько старых работ [426, 427], так и на ряд новых [428—432]. С помощью уравнения (II, 48) можно решить многие задачи; в частности, зная константы уравнения Брёнстеда, можно предсказать результаты каталитического действия неизученных кислот.

6

Если отнести уравнение (II, 48) к стандартным условиям, то получим уравнение

$$\lg \frac{k}{k_0} = A_2 \lg \frac{K}{K_0}. \quad (\text{II, 49})$$

Пусть оно связывает константу скорости взаимодействия Y с каким-либо реагентом и силу соответствующего замещенного бензойной кислоты XC_6H_4COOH . Тогда k и k_0 — константы скорости реакции соответственно при наличии и отсутствии заместителей X, K и K_0 — константы ионизации замещенной и незамещенной бензойной кислоты (в воде при 25°C).

Для каждого заместителя величина $\lg \frac{K}{K_0}$ будет различной и будет характеризовать его влияние. Введем обозначения $A_2 = \rho$ и $\lg \frac{K}{K_0} = \sigma$. Тогда (II, 49) примет вид

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma. \quad (\text{II, 50})$$

Эта зависимость известна в литературе под названием уравнения Гамметта [433—435]. В нем ρ — величина, характеризующая процесс и зависящая только от типа, условий реакции и участвующих в ней производных бензола (она является мерой восприимчивости реакционного центра к влиянию заместителя), а σ — величина, характеризующая заместитель и зависящая только от его вида и положения в бензольном кольце (она является мерой влияния заместителя на реакционную способность).

Таким образом, уравнение Брёнстеда относится к типу уравнения Гамметта. Последнее применимо и к константам равновесия:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho\sigma. \quad (\text{II, 51})$$

Обычно при расчете выбирают стандартную реакцию, приписывая ей значение $A_2 = 1$. За стандартную принимают ионизацию бензойной кислоты в растворе при 25°C; для нее $\sigma_{H^+} = 0$. Для любого заместителя σ выражается логарифмом отношения к ней константы ионизации замещенной бензойной кислоты.

Придав уравнению (II, 50) вид

$$\lg k = \rho\sigma - \lg k_0 \quad (\text{II, 52})$$

и проделав аналогичное преобразование для уравнения (II, 51), мы получим зависимость, отвечающую второму методу сравнительного расчета в виде соотношения (II, 6), в котором $G' = \sigma$ и $G'' = k$.

Уравнение Гамметта применимо к константам скорости или равновесия для производных бензола в мета- или пара-положениях. Оно не применимо для орто-замещенных (вследствие стерического эффекта). Ряд отклонений от (II, 52) обусловлен кроме стерических факторов явлением сопряжения и другими причинами.

Не имея возможности даже перечислить хотя бы часть многочисленных исследований (их сотни), которые связаны с уравнением (II, 52), его видоизменением и развитием, отметим лишь некоторые работы. Тафт (см. [436]) осуществил количественное разделение влияния заместителей на составляющие, соответствующие эффектам сопряжения, индуктивному и стерическому. Браун и Окамото [437—439] модифицировали уравнение Гамметта и показали, что при изменении значения константы σ , уравнение (II, 52) может быть использовано для описания реакций электрофильного замещения водорода в бензольном кольце ароматических соединений. В работе [440] осуществлена проверка уравнения Гамметта, а в [441—445] показано, что это уравнение находится в соответствии с выводами квантово-механического подхода к оценке реакционной способности. М. М. Кабачник с соавторами применил уравнение Гамметта для выявления таутомерии [446—448] и протолиза [449]. А. А. Баландин и М. Л. Хидекель [450] описали уравнение, являющееся аналогом (II, 52).

Примеров применения уравнения (II, 52) для обработки опытных данных можно привести очень много. Важно отметить, что оно позволяет получить ряд выводов. Так, авторы работы [451], сравнивая наклон ρ прямых $\lg k = f(\sigma)$ для реакций водородного обмена двух кетонов, смогли количественно оценить эффективность передачи влияния заместителей через бензольное кольцо. Двойную связь, сопряжение с бензольным кольцом и систему дифенена. В другой работе [452] небольшое значение ρ привело ее авторов к выводу о том, что изучаемая ими реакция гидролиза сложных виниловых эфиров при катализе ионами ртути мало чувствительна к изменениям в строении алкильных остатков виниловых эфиров.

Уравнение Гамметта, играющее существенную роль в количественной оценке реакционной способности органических соединений в связи с их строением, с каждым годом находит все большее применение; оно распространено на алифатические кислоты, амины и многие другие классы органических соединений. Оно используется и для фосфорорганических соединений (см., например, [453]), и для фторорганических солей [454]. Широкое применение уравнение Гамметта нашло в полярографических исследованиях, где оно используется в следующем видоизменении:

$$E_{1/2}^{XY} = E_{1/2}^Y + \rho_Y \sigma_X; \quad (\text{II, 53})$$

здесь $E_{1/2}$ — потенциал полуволны, т. е. потенциал в точке, где ток достигает половины предельного значения. Это уравнение использовано в работах Зумана и других исследователей (обзор см. в работе [455]). Укажем также на последние работы в этой области [456, 457]. С помощью уравнения (II, 53) можно решить ряд задач: выяснить механизм электродных процессов, предсказать возможности разделения аналогичных соединений и т. д.

Уравнение (II, 53), так же как и (II, 52), можно отнести к зависимостям вида

$$G'' = A_2 \sigma + B_2. \quad (\text{II, 54})$$

Другим примером зависимости (II, 54) служит уравнение

$$v = A_2 \sigma + B_2, \quad (\text{II, 55})$$

связывающее эффект заместителей с частотой колебаний (полосой поглощения) [458—478]. Из только что опубликованных работ отметим два исследования [479, 480], в которых была найдена линейная зависимость между константами σ и смещением электронных спектров поглощения, являющимся следствием замены растворителя («сольватохромный эффект»).

Зависимости вида (II, 54) были установлены также в работе [481] для G'' — потенциала ионизации, в работе [482] — для электроотрицательности, в [483] — для коэффициента влияния, в [484] — для силовых

постоянных, в [485—487] — для магнитного резонанса, в [488] — для дипольного момента.

В работах [488] и [489] отмечается, что с константами заместителя коррелируются многие физические свойства молекул.

Большой материал по связи строения с реакционной способностью органических соединений, и в частности относящийся к уравнению Гамметта, можно найти в обзорах [490] и [491] и в трудах конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии [492].

7

Ряд уравнений вида (II, I) можно сгруппировать по следующему признаку: в них сопоставляются спектральные характеристики родственных молекул с другими характеристиками (например, энергетическими):

$$\nu = A_2 G' + B_2, \quad (\text{II, 56})$$

где ν — частота колебания (или ее смещение). Таким образом, уравнение (II, 55) можно рассматривать как частный случай (II, 56). К числу уравнений вида (II, 56) относятся и уравнения, упоминавшиеся в первом разделе этой части, в которых G' — тепловой эффект процесса. К ним можно присоединить результаты других работ, в частности работ [493], [494] и [495]. В [496] частотный сдвиг сопоставлен с константой основности различных соединений, в [497—500] — с энтропией растворения (гидратации), в [501] и [502] — с ядерным магнитным резонансом, в [503—508] — с потенциалом ионизации. В работе [506] дано обоснование линейной взаимосвязи между потенциалом ионизации органической молекулы и ее спектральной характеристикой. В исследованиях [509—512] частота колебания сопоставлена с рядом других свойств. Так, в работе [509] найдена линейная зависимость между инфракрасными частотами связей C—H в монопроизводных бензола (при условии, что заместитель соединен с кольцом через насыщенный атом углерода) и процентом ориентации в мета-положение первой группы при нитровании. В работах [514—527] была показана справедливость приближенного уравнения

$$\nu = A_2 X + B_2, \quad (\text{II, 57})$$

где X — электроотрицательность. Так, Кагарайс [517] показал, что частоты колебаний связей C=O в соединениях $\overset{X}{Y} > C=O$ линейно зависят от суммы электроотрицательностей атомов X и Y, а в XCOOR — от электроотрицательности атома X, тогда как строение алкильного радикала практически не оказывает влияния на них. Уилмшерст [520] нашел линейную зависимость между частотой колебаний группы CH_2 и электроотрицательностями атомов X и Y в молекулах CH_2XY . Борелл [524] показал, что смещение абсорбционного максимума в ультрафиолетовой области у алифатических карбонильных соединений является линейной функцией электроотрицательностей элементов, соединенных с C=O. Было найдено также [525], что в спиртах типа $\text{Ph}_{4-n}\text{Э}(\text{OH})_n$, где Э — один из элементов четвертой группы периодической системы, частоты валентных колебаний OH-групп линейно зависят от $X_{\text{Э}}$.

Помимо сопоставлений электроотрицательности со спектральными характеристиками известны сопоставления этой величины с другими параметрами. В уравнении

$$X = A_2 G' + B_2 \quad (\text{II, 58})$$

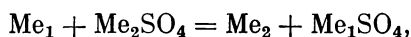
X (или разность электроотрицательностей) сравнивается с ядерным магнитным резонансом [528—537], со стерическими постоянными [538],

со степенью ионности связи [539], с энергией сопряжения [540], с термоионной функцией работы [541], с константой сжатия [542]. Введенная А. Ф. Капустинским кристаллохимическая электроотрицательность также является линейной функцией различных физико-химических свойств [543].

8

Приведенными выше примерами не исчерпываются возможности применения второго метода сравнительного расчета к системам и свойствам, связанным с химическими изменениями. К этим примерам можно было бы прибавить, — имея в виду соотношение (II, 1), — и взаимосвязи между энтропией гидратации и энтропией ассоциации в водном растворе [544], энтропией и изменением объема при активации [545], силовой постоянной и потенциалом ионизации [546], силовой постоянной и порядком связи [547], числом гидратации и степенью обмена [548], величиной химического сдвига и константой спин-спинового взаимодействия [549, 550], химическим сдвигом протонов радикала и выходом продуктов синтеза [551] и ряд других примеров.

Параллелизм в скачках объема ΔV и теплоемкости ΔC_p в реакциях типа



установленный в работе [552], также приводит к удовлетворительному согласию с уравнением вида (II, 1).

Примером (II, 6) может служить найденная в работе [553] зависимость между относительной когезией и константой скорости реакции, примером (II, 8) — результаты изучения обменной экстракции [554].

9

Теперь обратимся к обзору зависимостей, в которых для ряда сходных веществ величина, в той или иной степени характеризующая химические свойства, сопоставляется с макросвойством вещества.

К уравнениям вида (II, 1) можно отнести зависимости между теплотами образования MeX_n ($X = \text{Cl, Br, J}$) и атомным объемом $(V_{T=0}^{\text{ат}})_x$, [555], теплотами образования и молекулярной концентрацией в рядах ионных соединений [70], теплотами образования и энтропиями соединений в ряду La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 [14], теплотами сгорания и рефракцией в гомологических рядах органических соединений [556], теплотами смачивания кремнезема одноосновными спиртами и объемом сорбционных пор силикагелей, получаемых из этих спиртов [557], между энергией активации реакций и полярностью заместителей [558, 559], сродством к метильному радикалу и молекулярной рефракцией [560], изобарным потенциалом образования некоторых полийодидов и оптической плотностью [561], парциальными молярными теплотами растворения некоторых газов в воде и их поляризацией [562], «эффектом растворимости» и показателем преломления [563], электрической прочностью и другими свойствами жидких диэлектриков [564, 565].

К уравнениям вида (II, 6) относятся взаимосвязи в рядах сходных веществ молярных объемов и энергии кристаллической решетки [566], каталитической активности ионных катализаторов и электропроводностью [567], константой равновесия и диэлектрической проницаемостью растворителя [568], шириной запрещенной зоны и показателем преломления полупроводников [569—571]. —

Зависимости между диэлектрической проницаемостью растворителя и константой скорости реакции [572, 573], магнитной восприимчивостью и шириной запрещенной зоны изоэлектронных соединений [574], показа-

телем преломления и энергией кристаллической решетки [575] принадлежат к уравнениям вида (II, 7).

К уравнению вида (II, 8), являющемуся частным примером (II, 7), относятся зависимости между дипольным моментом и константой диссоциации [576], атомным объемом металлов и их энергией решетки [577], удельным сопротивлением полупроводников и температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны [578].

Взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью диэлектриков и энергией запрещенной зоны, отнесенной к первому ионизационному потенциалу [579], можно рассматривать как пример второго метода сравнительного расчета, в котором комплекс свойств сравнивается с простым свойством в функциональной шкале.

10

Ряд закономерностей можно считать примером сопоставления физико-химических величин, связанных с химическими свойствами, и микросвойств веществ. К уравнению вида (II, 1) относятся взаимосвязи между радиусами ионов и различными величинами: теплотой гидратации [580]) и некоторыми термодинамическими характеристиками солей, свя-

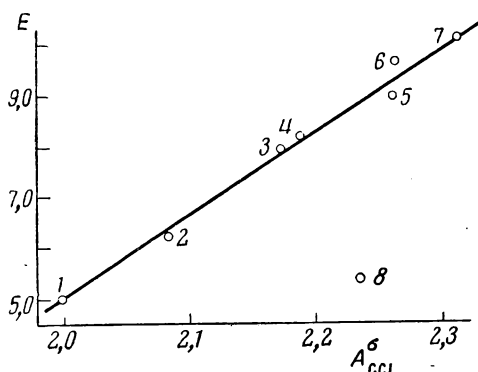


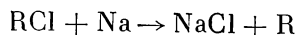
Рис. 95. Взаимосвязь между энергиями активации E (ккал/моль) реакций $RCl + Na \rightarrow NaCl + R$ и электронным зарядом связей $C - Cl$ [590a]

1 — CCl_4 ; 2 — $CHCl_3$; 3 — $(CH_3)_3CCl$; 4 — CH_2Cl_2 ; 5 — $CH_3CH_2CH_2Cl$; 6 — CH_3CH_2Cl ; 7 — CH_3Cl ; 8 — $CH_2 = CHCH_2Cl$

занными с их растворимостью в воде [581]; между перенапряжением водорода (и кислорода) на различных металлах и межатомным расстоянием [582]; положением длинноволнового максимума поглощения различных комплексных анионов и ионным радиусом комплексообразователя [583]; частотами валентных колебаний и длиной связей [584]; минимумом поглощения в инфракрасном спектре и расстоянием металл — кислород в некоторых минералах [585]; энергией и длиной связей $C - X$ [586—587]; энергией активации и межатомным расстоянием [588—590]; энергией активации и электронным зарядом связи [590a]; коэффициентами влияния для колебаний многоатомных молекул и длиной связей [591—593]; электрическим зарядом и длиной связи [594] и т. д. Судя по данным, приведенным в работе [595], характер немоности хода значений теплот образования алюминидов в ряду переходных металлов $Ti - Cu$ совпадает с характером немоности хода значений Δd_{Me-Al} ; вероятно поэтому в первом приближении взаимосвязь между ΔH и Δd будет описываться уравнением вида (II, 1).

Выпадение точек для OsO_4^- , ReO_4^- и WO_4^{2-} авторы исследования [583] связывают с участием f -электронов в комплексообразовании тяжелых металлов. В работе [587] приведены предсказанные (по линейному графику) значения энергий связей для ряда веществ.

Все точки на прямой, выражающей зависимость между изменением энергии активации и σ -электронным зарядом связи $C - C$ при отщеплении атома хлора в реакциях



(рис. 95), отстоят от прямой по вертикали менее чем на 0,5 ккал, тогда как точность значений E , положенных в основу построения рис. 13 в [590a], составляет в лучшем случае $\pm 0,5 \div 1,0$ ккал/моль [396]. Единственным исключением является точка для хлористого аллила; по Г. В. Быкову [590a], это объясняется тем, что при образовании активированного состояния уже частично совершается переход к аллильному радикалу, сопровождающийся выделением части энергии реорганизации.

Во многих работах установлена зависимость вида (II, 6): так, в [596] и [597] — между радиусами атомов и потенциалами ионизации; в [598] — между радиусами атомов и силовой постоянной, в [599] — между силовой постоянной и длиной связи; в [600] — между интенсивностями колебаний; в [601] — между силовой постоянной и энергией диссоциации.

Закономерность, установленная в [600], позволяет отличать сопряженные NO_2 -группы в молекулах неизвестного строения (чего нельзя сделать по частотам колебаний).

К соотношениям вида (II, 7) относятся закономерности, установленные в работах [602] и [603] для полупроводников. К ним же для случаев, когда $\psi(G'') = G''$, можно присоединить и взаимосвязи между энтропиями гидратации ионов и их радиусом [604, 605], потенциалом ионизации и радиусом недеформированного газообразного иона [606], электропроводностью и постоянной решетки [607], микротвердостью и радиусом атомов [608], силовой постоянной и межатомным расстоянием [609], шириной запрещенной зоны и радиусом атомов [610], энергией и длиной связей [611].

Примером второго метода сравнительного расчета, в котором энергетическая характеристика сопоставляется с комплексом свойств, служат результаты, найденные в работе [612] для ширины запрещенной зоны и отношения межатомного расстояния к радиусу катиона, а в работе [613] для предельной теплоты растворения жидкого нитрата Ca (Sr и Ba) в нитратах щелочных металлов в зависимости от функции радиуса ионов.

11

В литературе описан ряд уравнений, которые можно отнести к сопоставлению характеристик химического процесса со свойствами раствора. Так, к уравнениям вида (II, 8) относятся зависимости, найденные в работах [614] и [615] для коэффициента активности электролита и энергии кристаллической решетки и других свойств, в работе [616] — для концентрации, отвечающей минимальной электропроводности раствора электролита, и силы кислот (см. также [617]). Есть работы, связанные с уравнениями, которые можно объединить соотношением

$$\Delta Z = A_2 \cdot \varepsilon^{-1} + B_2; \quad (\text{II, 59})$$

здесь ε — диэлектрическая проницаемость растворителя, ΔZ — изобарный потенциал различных процессов [616, 618—620]. Это соотношение было применено в ряде полярографических исследований, посвященных влиянию

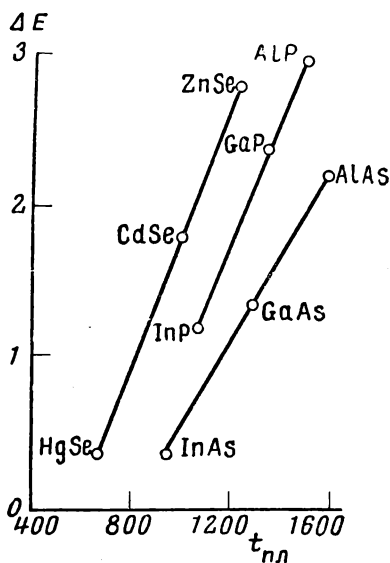


Рис. 96. Взаимосвязь между температурами плавления $t_{пл}$ (°C) и шириной запрещенной зоны ΔE (ккал/моль) некоторых соединений [633]

растворителя на состав и устойчивость комплексных соединений [621—629].

Некоторые работы можно объединить по следующему признаку: в них найдены соотношения, в которых сравниваются характеристики химического процесса с характеристиками фазового превращения в однокомпонентных или в многокомпонентных системах. К первым относятся взаимосвязи между температурой плавления окислов карбидообразующих металлов и температурой начала их восстановления углеродом [631], температурой плавления полупроводников и шириной запрещенной зоны [632, 633] (см. рис. 96), теплотой сублимации металлов и температурой заданной степени превращения [634] (см. также [400]), поверхностным натяжением и энергией решетки и энергией связи [149], температурой плавления и энергией решетки [635], электрической прочностью и теплотами сублимации [636], поверхностным натяжением и перенапряжением водорода [637] и ряд других (см., например, [36]). Ко вторым можно отнести взаимосвязи между растворимостью в рядах сходных солей и энергией кристаллической решетки [638] и между растворимостью и сдвигом частот в спектрах [639].

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ СООТНОШЕНИЯ (II, 1)

В литературе описан ряд приближенных закономерностей, которые можно рассматривать как примеры предельных случаев соотношений (II, 1), (II, 6), (II, 7), (II, 7a) и (II, 8). Так, предельными соотношениями вида (II, 1) будут

$$G'' = G' + B_2 \quad (\text{II, 60})$$

и

$$G'' = A_2 G' \quad (\text{II, 61})$$

Если иметь в виду возможность сопоставления в различных шкалах, то следует учитывать, что данное уравнение может одновременно относиться к соотношениям, в которых $A_2 = 1$, и к соотношениям, в которых $B_2 = 0$. Так, прологарифмировав (II, 61), получаем уравнение

$$\lg G'' = \lg G' + B_2; \quad (\text{II, 62})$$

ему отвечает прямая в логарифмической шкале с коэффициентом наклона $A_2 = 1$.

Возможны случаи, когда соотношение (II, 1) приводит к (II, 60) или (II, 61), хотя в (II, 1) $A_2 \neq 1$ и $B_2 \neq 0$. Так, если в рядах I и II $(B_2)_I = (B_2)_{II}$, то

$$\Delta G'' = A_2 \Delta G'; \quad (\text{II, 63})$$

если в (II, 1) для обоих свойств будут одинаковы коэффициенты наклона, то

$$\Delta G'' = \Delta G' + B_2. \quad (\text{II, 64})$$

К уравнениям вида (II, 60) относятся взаимосвязи между атомными и ионными радиусами [640], теплоемкостями пара и жидкости [641], нормальной точкой кипения и критической температурой членов гомологического ряда [642], энтропией гидратации катионов и энтропией комплексообразования [643], коэффициентом, характеризующим энергию наименьшей незанятой орбиты, и потенциалом полуволны [644]. Частный случай связи энергии активации с теплотой реакции, рассмотренный в работе [645], также отвечает условию (II, 60).

Взаимосвязь между молярным объемом жидкости и разностью энергий вещества в состоянии идеального газа и жидкости, согласно работе [646], в первом приближении можно выразить уравнением вида (II, 62). Эта же зависимость справедлива и для связи между теплопроводностью и

атомным объемом металлов [647]. Согласно [648], для металлов взаимосвязь между коэффициентами линейного расширения и их температурой плавления также представляет собой зависимость вида (II, 62). В работе [649] была предложена формула, связывающая температуру плавления с межатомным расстоянием кристаллов; ей можно придать вид (II, 62), причем для кристаллов MeX типа NaCl $B_2 = 2,303 \lg 3050$. Связь между электропроводностью и внутренним трением найдена в [650]. При рассмотрении механизма окисления органических соединений на твердых неметаллических катализаторах [651] было предположено существование зависимости вида (II, 62) между константой скорости перехода электрона от органической молекулы к катализатору и редоксипотенциалом катионов. В исследовании [652] установлена зависимость между работой кислотной диссоциации K и электронным сродством заместителя E , которой можно придать вид (II, 62), где $G' = E$ и $G'' = \lg K$.

Значительно больше известно закономерностей вида (II, 61).

Пропорциональная зависимость между макросвойствами индивидуальных веществ установлена в работах [652] (коэффициент расширения металлов и их теплоемкость), [653—656] (энтропия и теплоемкость), [657] (изобарная и изохорная теплоемкости жидкостей).

Примером (II, 61) для микросвойства может служить зависимость между частотой колебаний для связи Si—H и электроотрицательностью углерода [658].

Во многих исследованиях найдены уравнения вида (II, 61), в которых одно из свойств (или оба свойства) является характеристикой фазового превращения. К ним относятся работы [659] (теплота парообразования и температура кипения), [660] (объем в точке плавления или в точке кипения и при абсолютном нуле), [661, 662, 663] (критическая температура и температура кипения или плавления), [664] (плотности жидкости в тройной и критической точках), [664—668] (различные физико-химические константы электролитов), [669, 670, 671] (поверхностное натяжение и теплоты фазовых превращений металлов), [672] (поверхностное натяжение и теплота парообразования расплавленных солей; см. также [673]), [674, 675] (характеристики плавления и энергия активации самодиффузии металлов; см. также [665]), [676] (фактор ассоциации и силы ассоциации жидкости в нормальной точке кипения), [677] и [678] (различные свойства).

К этим примерам можно было бы прибавить и другие. Так, обработка данных [679] по молярным объемам различных веществ в кристаллическом и жидком состоянии в точке плавления позволяет рекомендовать приближенное уравнение вида (II, 61) (рис. 97).

К зависимостям вида (II, 61), в которых одна из величин или обе они связаны с химическими свойствами, можно отнести взаимосвязи между энергией кристаллической решетки и температурой плавления (температурой кипения) [680—683], энергией связи и частотой колебаний гидридов [684], адсорбционным перенапряжением и каталитическим перенапряжением [685], константой, характеризующей энтоизирующую способность электролита, и константой таутомерного равновесия [686, 687], энергией восстановления катиона и энергией возбуждения электронных структур CO-групп [688], работой выхода электрона из металлов и изобарным потенциалом возгонки металлов и последующей их ионизации [689], потенциалом полуволны и константой заместителей [690].

К уравнениям вида (II, 60), в которых одно из свойств является комплексом, можно отнести взаимосвязь между величиной, содержащей порядковые номера и валентности ионов, и межионным расстоянием; это уравнение было выведено К. А. Путиловым [691]. Укажем также на связь между изохорной теплоемкостью металлов, отнесенной к их коэффициен-

там термического расширения, и теплотой возгонки [692], между параволем и потенциалом ионизации [693], между рефракцией и теплотой горения, установленной в работе [694] для некоторых рядов органических соединений (см. также [694a]).

Примером пропорциональной связи значений логарифмов свойств, т. е. примером соотношения (II, 6), в котором $B_2 = 0$, являются результаты, полученные в работах [695] и [696]. Примером подобного рода для

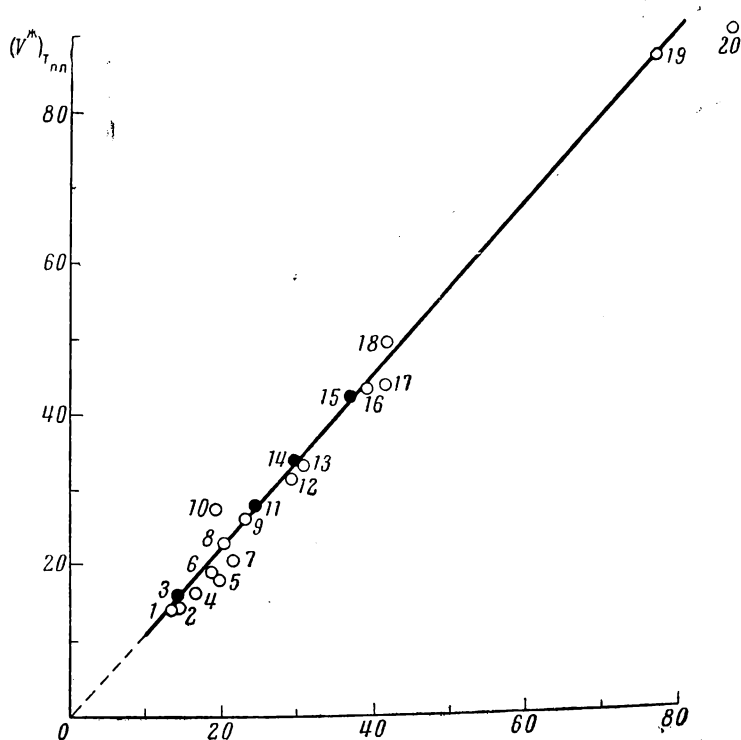


Рис. 97. Взаимосвязь между объемами различных веществ в кристаллическом и жидком состояниях \bar{V} (см³/моль) при $T_{пл}$ [679]

1 — Cd; 2 — Hg; 3 — Ne; 4 — Sn (серое); 5 — H₂O; 6 — Pb; 7 — Bi; 8 — D₂; 9 — H₂; 10 — He; 11 — Ag; 12 — CD₄; 13 — CH₄; 14 — Kr; 15 — Xe; 16 — C₂H₄; 17 — PH₃; 18 — Br₂; 19 — C₆H₆; 20 — CCl₄; (● — инертные газы)

смешанных шкал может служить и уравнение Гамметта (II, 50), если в качестве G' принять σ , а в качестве G'' — $\lg \frac{K}{K_0}$, и в частности взаимосвязь между константой заместителя и логарифмом отношения константы распределения данного вещества к константе распределения стандартного вещества (см. [697]).

Описаны также закономерности вида (II, 61) в функциональных шкалах, отличающихся от арифметической и логарифмической. Их примером служит взаимосвязь между обратной критической температурой и обратной температурой кипения жидкости [698].

Примером «разностного сопоставления», и в частности уравнения (II, 63), могут служить результаты, найденные в исследованиях [699—705]. Так, в работе [702] было показано, что разность энергий активации $\Delta E_{A,i,j}$ двух субстратов из одной серии (например, A_i и A_j) пропорциональна разности соответствующих энергий локализации $\Delta E_{L,i,j}$; следовательно, логарифм константы скорости реакции присоединения на каждый реакционный центр пропорционален соответствующей энергии локализации.

В работе [705] было установлено, что необходимым и достаточным условием соблюдения уравнения Гамметта для всех заместителей X водорода в молекуле R—H служит равенство изменения энтропий активации: $\Delta S_{m,X}^* = \Delta S_{m,H}^*$.

Следует подчеркнуть, что подавляющее большинство известных в литературе зависимостей вида (II, 61) являются приближенными. Так, в ряде работ [706—709] отмечается неточность упомянутых выше соотношений между критической температурой и температурой кипения [661].

ВОЗМОЖНОСТИ УТОЧНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СООТНОШЕНИЙ

Если исключить влияние погрешности опытных данных и не рассматривать некоторые грубо приближенные закономерности, то следует иметь в виду два возможных способа уточнения результатов вычисления.

1

Многие уравнения были предложены для описания свойств самых разнообразных веществ. Это удобно, так как позволяет охватить большой фактический материал одним уравнением. В ряде случаев погрешность результатов вычисления оказалась незначительной (см., например, [102], [185]). Однако в большинстве случаев применение подобных уравнений для описания свойств группы сходных веществ в соответствии с идеей методов сравнительного расчета приводит к существенному выигрышу в точности. Это позволяет также дать оценку точности значений G' и G'' , рекомендуемых в различных исследованиях.

Для иллюстрации повышения точности за счет выделения родственных веществ¹ можно сослаться на многие из упомянутых выше исследований, в том числе на [141, 224, 228, 265, 302, 326, 395, 549, 671, 703]. Так, выделив точки для *n*-алкилацетатов (или 2-метилалканов), мы обнаружили бы очень хорошее следование уравнению, рекомендованному в [141]. Исключение тех веществ, для которых можно ожидать парамагнитные вклады, приводит к повышению точности расчета по соотношению, найденному в [549].

К этим примерам можно прибавить много других. Так, выделение сходных веществ приводит к значительному уменьшению разброса точек при расчете по уравнению, рекомендованному в [710], и на графиках, приведенных в [711—715]. Если, например, исключить точку для $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$, то остальные ложатся на две прямые: $\text{CCl}_4 - (\text{CH}_3)_3\text{CCl} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCl} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CCl}_4 - \text{CHCl}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{Cl}$ [714].

Ряд криволинейных зависимостей за счет уменьшения интервала значений G' и G'' (связанного с выделением сходных объектов) дает линейные соотношения. Укажем, например, на графики, приведенные в работах [716—719]. Так, исключение точек для нитрогруппы в [717] и [718] приводит к линейной зависимости; объединение точек для метазамещенных молекул и паразамещенных молекул (см. [719]) также приводит к линейным зависимостям.

Проиллюстрируем сказанное на нескольких графиках.

В работе Е. Ф. Пичугина [720], в которой было установлено, что поверхностное натяжение σ и теоретическая прочность металлов $\alpha_{\text{макс}}$ подобно различным физическим свойствам подчиняются принципу периодичности, было найдено также, что в первом приближении связь между этими свойствами линейна. Действительно, как видно из рис. 98, $\alpha_{\text{макс}}$ примерно пропорциональна σ . Однако выделение сходных веществ приводит к

¹ Разумеется, это выделение имеет смысл только в том случае, когда фактический материал достаточно надежен.

существенному выигрышу в точности. Так, элементы, имеющие незаполненную d -оболочку (Ta, Mo, W), лежат на одной прямой. Значительно отклоняющиеся от общей зависимости щелочные металлы также лежат на одной прямой, что показано в левом верхнем углу рисунка. Эта прямая резко отличается от первой. Элементы подгруппы меди также образуют отдельную прямую, причем и здесь, так же как и в других случаях (см., например, стр. 53), последовательность Cu—Ag—Au нарушается.

Можно добиться значительного повышения точности, если на графике $\Delta S_{\text{н.т.к}} - \Delta H$ [326] выделить точки, соответствующие сходным соединениям (рис. 99).

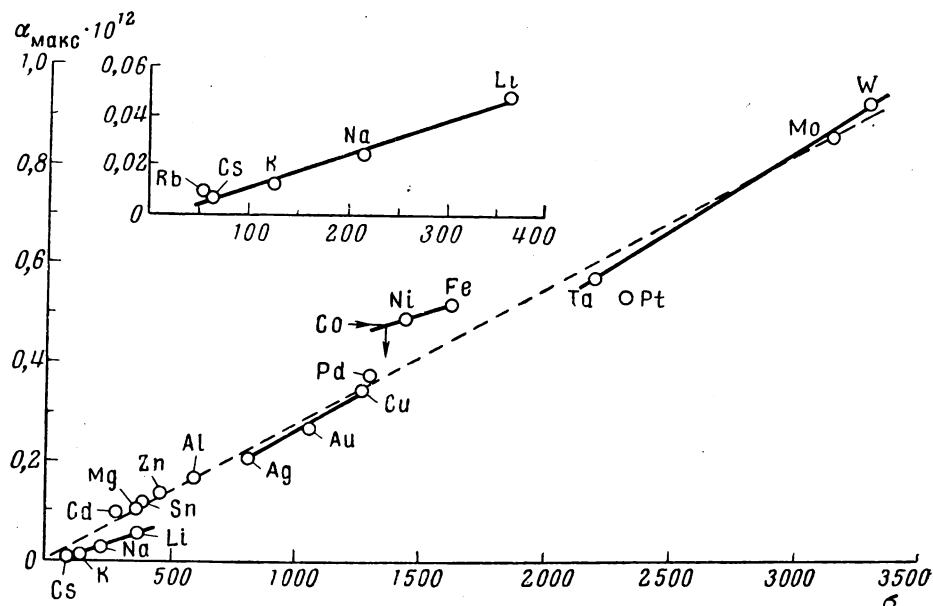


Рис. 98. Взаимосвязь между поверхностным натяжением σ (эрг/см²) и теоретической прочностью металлов $\alpha_{\text{макс}}$ [720]

Если описание с помощью уравнения (II, 19) критических параметров различных (низкокипящих) углеводородов ($A_2 = -0,095$; $B_2 = 51,75$ [721, 722]) приводит к мало удовлетворительным результатам (рис. 100), то применение этого уравнения к одному гомологическому ряду дает существенное уточнение.

Вместо того, чтобы применить уравнение

$$t_{\text{кр}} = A_2 \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_{\text{н.т.к}} + B_2 \quad (\text{II, 65})$$

к ряду родственных веществ, как это было сделано в [105], в работе [723] было предложено воспользоваться им для большой группы различных изомеров; естественно, такое использование уравнения (II, 65) резко уменьшает точность результатов. Так, если для всех алканов использовать одно и то же уравнение (II, 65), то среднее отклонение в значениях $t_{\text{кр}}$ составит 2,5° (что примерно на порядок превышает погрешность экспериментальных данных), причем для n -алканов ($\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_8\text{H}_{18}$) вычисленные величины оказываются преуменьшенными на 5,3° (см. также рис. 101).

Как видно из рис. 102, пропорциональность энтропии и теплоемкости [653—655] дает очень большой разброс точек (так как ею охватываются самые разнообразные вещества). Но выделение сходных веществ (на рис.

102 выделено три ряда родственных соединений) резко повышает точность результатов.

И еще один пример, показывающий возможность уточнения, связанную с уравнением (II, 47), дан на рис. 103. На этом графике, заимствованном из монографии [396], представлены данные по тепловым эффектам ΔH и энергиям активации E некоторых элементарных радикальных реакций. При построении чертежа во избежание его загромождения были использованы только значения ΔH и E для процессов взаимодействия CH_3

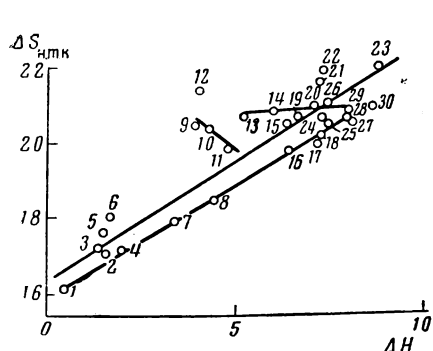


Рис. 99. Взаимосвязь между теплотой парообразования $\Delta H_{\text{н.т.к.}}$ (ккал/моль) и энтропией парообразования $\Delta S_{\text{н.т.к.}}$ (кал/моль·град) различных веществ [326]

1 — Ne; 2 — Ar; 3 — N_2 ; 4 — CH_4 ; 5 — CO; 6 — O_2 ; 7 — C_2H_6 ; 8 — Cl_2 ; 9 — HCl; 10 — HBr; 11 — HJ; 12 — N_2O ; 13 — CH_3Cl ; 14 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; 15 — изо- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$; 16 — CS_2 ; 17 — ацетонитрил; 18 — C_6H_{14} ; 19 — CHCl_3O ; 20 — $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; 21 — SiCl_4 ; 22 — CH_3COCH_3 ; 23 — изо- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$; 24 — CCl_4 ; 25 — транс- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$; 26 — C_6H_6 ; 27 — SnCl_4 ; 28 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 29 — $\text{n-C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$; 30 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

Выделены ряды сходных веществ: 9 — 10 — 11, 13—14—20—29

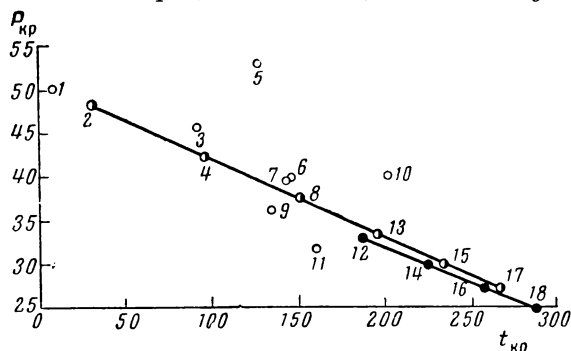


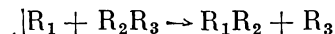
Рис. 100. Взаимосвязь между критическими температурами $t_{\text{кр}}$ ($^{\circ}\text{C}$) и критическими давлениями $P_{\text{кр}}$ (атм) некоторых углеводородов [106]

1 — этен; 2 — этан; 3 — пропен; 4 — пропан; 5 — пропиин; 6 — 1-бутен; 7 — 2-метилпропан; 8 — n -бутан; 9 — изо-бутан; 10 — 2-пентен; 11 — неопентан; 12 — 2-метилбутан; 13 — n -пентан; 14 — 2-метилпентан; 15 — n -гексан; 16 — 2-метилгексан; 17 — n -гептан; 18 — 2-метилгептан.

Выделены ряды сходных веществ: 2—4—8 — 13—15—17 и 12—14—16—18

и Na с различными молекулами. Из рисунка видно, что взаимосвязь между ΔH и E для различных процессов не может быть выражена одним уравнением. Даже для реакций с одним и тем же радикалом можно говорить лишь о примерной группировке точек вдоль одной прямой. Если же выделить точки для реакций, в которых один и тот же радикал взаимодействует со сходными молекулами, то уравнение (II, 47) выполняется гораздо лучше, особенно, если принять во внимание значительную неточность сопоставляемых величин и прежде всего энергии активации¹.

То, что уравнение (II, 47) является лишь грубым приближением при использовании его для вычислений значений E различных радикальных реакций, видно из следующего [392, 393]. Величина ΔH для реакции



определяется лишь величинами $\epsilon_{\text{R}_2-\text{R}_3}^{\cdot}$ и $\epsilon_{\text{R}_1-\text{R}_2}$. Но энергия активации по-прежнему зависит еще по меньшей мере и от природы радикалов, от типа элементарного перехода и от характера $\text{R}_2 - \text{R}_3$ - и $\text{R}_1 - \text{R}_2$ -связей. Следовательно, ΔH является одной из переменных, определяющих E .

¹ Необходимость сравнения соединений со сходной структурой для обнаружения параллелизма между общим запасом энергии и скоростью реакции впервые, по-видимому, отметил Я. М. Паушкин [724].

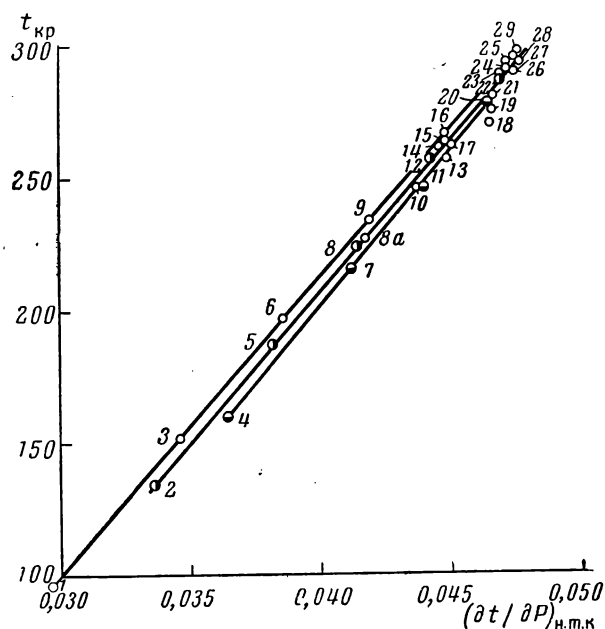


Рис. 101. Взаимосвязь между величиной $(\partial t / \partial P)_{\text{н.т.к.}}$ и критической температурой $t_{\text{кр}}$ ($^{\circ}\text{C}$) для различных углеводородов [83]

1 — пропан; 2 — изо-бутан; 3 — н-бутан; 4 — неопентан; 5 — 2-метилбутан; 6 — н-пентан; 7 — 2,2-диметилбутан; 8 — метилпентан; 8а — 2,3-диметилбутан; 9 — н-гексан; 10 — 2,4-диметилпентан; 11 — 2,2-диметилпентан; 12 — 2-метилгексан; 13 — 2,2-триметилбутан; 14 — 3-метилгексан; 15 — 2,3-диметилпентан; 16 — н-гептан; 17 — 3,3-диметилпентан; 18 — 2,2,4-триметилпентан; 19 — 2,5-диметилгексан; 20 — 2,2-диметилгексан; 21 — 2,4-диметилгексан; 22 — 2-метилгептан; 23 — 4-метилгептан; 24 — 3-метилгептан; 25 — 3-этилгексан; 26 — 3,3-диметилгексан; 27 — 2,3,4-триметилпентан; 28 — н-октан; 29 — 3,4-диметилгексан.

Выделены ряды сходных веществ: 1—3—6—9—16—28 (н-алканы), 4—7—11—20 (2,2-диметил-алканы), 2—5—12—22 (2-метилалканы)

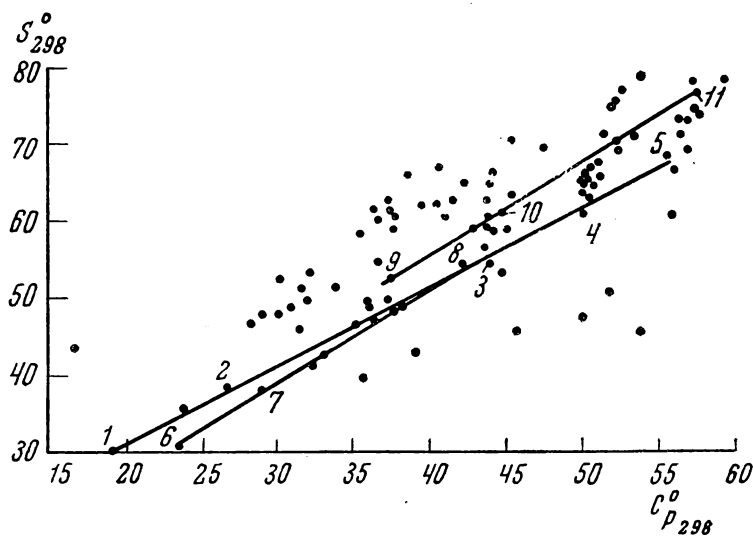


Рис. 102. Взаимосвязь между теплоемкостью $(C_p^0)_{298}$ (кал/моль·град) и энтропией S^0_{298} (э. е.) жидких органических веществ [83]

Выделены ряды сходных веществ: 1($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) — 2($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) — 3 ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) — 4($\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) — 5($\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$); 6(HCOOH) — 7(CH_3COOH) — 8 ($\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$); 9($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) — 10 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$) — 11 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{H}$ — C_6H_6)

Если же рассматривать реакции данного радикала с молекулами одного гомологического ряда, то уравнение (II, 47) должно хорошо воспроизводить экспериментальные данные, так как в этом случае изменение G' и G'' происходит аналогичным образом вследствие подобия зависимостей этих свойств от некоторой третьей переменной. В данном случае

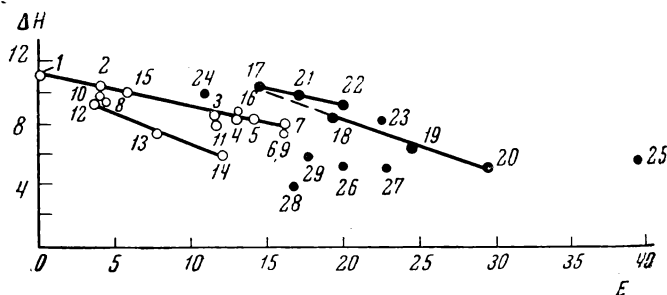
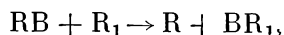


Рис. 103. Взаимосвязь между энергией активации E (ккал/моль) и тепловым эффектом ΔH (ккал/моль) в реакциях $\text{CH}_3^+ + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R}(\circ)$ и $\text{Na} + \text{RX} \rightarrow \text{NaX} + \text{R}(\bullet)$ [396], где R:

1 — CH_3 ; 2 — C_2H_5 ; 3 — *изо*- C_4H_9 ; 4 — *изо*- C_6H_{11} ; 5 — *изо*- C_8H_{17} ; 6 — $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}$; 7 — $(\text{CH}_3)_3\text{C}$; 8 — $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$; 9 — $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 10 — $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 11 — *изо*- C_3H_7 ; 12 — CH_2Cl ; 13 — CHCl_2 ; 14 — CCl_3 ; 15 — CH_2Br ; 16 — CHBr_2 ; 17 — CH_3 ; 18 — CH_2C ; 19 — CClH ; 20 — CCl_3 ; 21 — C_2H_5 ; 22 — C_3H_7 ; 23 — $(\text{CH}_3)_3\text{C}$; 24 — $\text{CH}_2 = \text{CH}$; 25 — $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$; 26 — CH_3 ; 27 — C_2H_5 ; 28 — C_6H_5 ; 29 — $\text{CH}_2 = \text{CH}$.

Выделены ряды сходных веществ: 1—2—3—4—5, 12—13—14, 18—19—20, 17—21—22

речь идет об аналогичном характере зависимости E и ΔH от ϵ , где ϵ — энергия разрыва связи $\text{R}_2 - \text{R}_3$ (так как остальные переменные, определяющие величину E , фиксированы). С теоретической точки зрения следует ожидать, как отмечает Н. Д. Соколов [395], что при уточнении экспериментальных данных для E и ΔH окажется, что для реакций



различающихся, например, природой двух радикалов, значения A_2 и B_2 в (II, 47) будут несколько различными. Это означает, что опытные данные можно описать системой прямых.

2

Вторая возможность уточнения описываемых в литературе уравнений обусловлена переходом от уравнения, в котором A_2 (или B_2) имеет определенное значение (в частности, предельное), к уравнению вида (II, 1).

Подобным образом можно уточнить ряд уравнений вида (II, 61), описанных в работе [725] (см. [37]), или зависимость, рекомендованную в [726], а также соотношения вида

$$G' (G'')^n = \text{const}, \quad (\text{II, 66})$$

рекомендованные в ряде работ (см., например, [49, 53, 727]).

К возрастанию точности приводит переход от пропорциональной зависимости между теплотами образования соединений и сжатием при их образовании [165] к линейной зависимости.

Если вместо уравнения

$$U = A_2 T_{\text{пл}}, \quad (\text{II, 67})$$

рекомендованного в [680—683], воспользоваться уравнением

$$U = A_2 T_{\text{пл}} + B_2, \quad (\text{II}, 68)$$

то получим более точные результаты. Действительно, построив по значениям энергии кристаллической решетки и температурам плавления галогенидов MeX (Me = Na, K, Rb, Cs) графики $U/T_{\text{пл}} = f(T_{\text{пл}})$, убеждаемся в том, что точки, вопреки уравнению (II, 67), ложатся на кривые; в координатах же $U/T_{\text{пл}} = f(T_{\text{пл}}^{-1})$ они, в соответствии с уравнением (II, 68), в первом приближении оказываются на прямых (рис. 104).

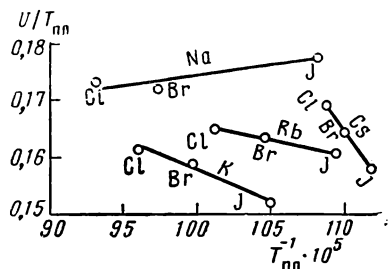


Рис. 104. Взаимосвязь между величиной, обратной температуре плавления $T_{\text{пл}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$), и отношением энергии кристаллической решетки U (кал/моль) к температуре плавления для хлоридов, бромидов и иодидов натрия, калия, рубидия и цезия [83]

Во многих случаях оба пути уточнения связаны друг с другом: выделение сходных веществ приводит к необходимости перейти от рекомендуемого в данной работе уравнения вида (II, 61) к зависимости вида (II, 1). Это можно проиллюстрировать и ранее приведенным примером (см. рис. 102), и уравнениями, связанными с работами [684] и [693]. Можно указать и на рис. 97: точки для инертных газов (они изображены заштрихованным контуром), H_2 и D_2 ложатся на прямую, которая при продолжении не попадет в начало координат.

Наконец, необходимо иметь в виду, что если для одного ряда веществ второй метод сравнительного расчета применим в виде соотношения (II, 1), то для другого ряда та же связь $G' = f(G')$ описывается уравнением в функциональных шкалах. Примером подобного рода может служить взаимосвязь между теплотами образования ΔH и потенциалом ионизации I [185, 186]; для различных групп веществ требуется переход от I к $\Phi(I)$, причем характер $\Phi(I)$ зависит от вида ряда, что является результатом сложного влияния различных факторов на сопоставляемые величины.

ОБ ОБОСНОВАНИИ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ

Помимо мотивов, связанных только с конкретными видами соотношений (II, 1), (II, 6), (II, 7) или (II, 8)¹, в ряде случаев можно привести общие соображения, являющиеся основой нескольких аналогичных уравнений.

Так, если для двух свойств или характеристик процессов G' и G'' справедлива зависимость вида (1,4) и, в частности, (I, 90)

$$G = a + bg, \quad (\text{II}, 69)$$

где g — параметр вещества, то тогда будет действительно соотношение (II, 1). В частности, это относится к результатам, найденным в работах [728] и [729]. В первой из них установлена линейная зависимость между различными свойствами (средство к электрону, теплота образования, энергия гидратации анионов, энергия ионизации) и логарифмом радиуса анионов; во второй найдена линейная зависимость ряда физических свойств соединений типа RX_n , где X — элемент данной подгруппы периодической системы элементов и R — атом или группа атомов (температура кипения, поляризуемость, показатель преломления и т. д.), от суммы эффективных номеров атомов элементов данной подгруппы (например, галогенов).

¹ См., например, обоснование уравнения (II, 41) в главе IX или уравнения (II, 59) в [625], уравнения (II, 48) в [394] и др.

Подобным образом попарным сочетанием линейных зависимостей различных свойств полупроводников от суммарного атомного номера [633] можно получить некоторые уравнения вида (II, 1), в частности взаимосвязь между шириной запрещенной зоны и температурой плавления.

Ряд примеров второго метода сравнительного расчета можно обосновать, исходя из уравнения (I, 91)

$$G = a + bn, \quad (\text{II}, 70)$$

являющегося частным примером (II, 69). В уравнении (II, 70) n — число групп CH_2 в алкильном радикале соединений, образующих гомологические ряды. Как известно, это уравнение справедливо для теплот образования, теплот сгорания и многих других свойств (см. главу I), а в варианте

$$\lg G = a + bn \quad (\text{II}, 71)$$

оно справедливо для давления пара, произведения растворимости, константы равновесия и т. д. (см. главу I). Это было установлено в ряде работ (см., например, [730]).

Если уравнение (II, 70) справедливо для двух свойств, то из него непосредственно следует уравнение вида (II, 1), а в случае справедливости уравнения (II, 71) — уравнение вида (II, 6). Так, из линейного изменения с числом атомов углерода теплоты и энтропии возгонки некоторых метиламидов алифатических кислот [731] следует уравнение вида (II, 45). Подобным образом можно вывести линейную зависимость между различными физико-химическими свойствами углеводородов [732]. В ряде случаев мотивировать применимость (II, 48) можно с помощью уравнения (II, 71).

Необходимо при этом иметь в виду, что для многих свойств и параметров процессов справедливо условие

$$b' = b''; \quad (\text{II}, 72)$$

в подобных случаях будет соблюдаться соотношение (II, 60). В качестве примеров приведем уравнения

$$V_{\text{кр}} = b_V + B_2 \quad (\text{II}, 73)$$

и

$$\Delta H_{\text{сгор}} = (H_T - H_0) + B_2. \quad (\text{II}, 74)$$

В первом из этих уравнений сравнивается константа уравнения ван-дер-Ваальса с критическим объемом, во втором — энтальпия вещества с его теплотой сгорания. Справедливость уравнений (II, 73) и (II, 74) для гомологических рядов обусловлена постоянством разности значений указанных свойств для всех членов данного гомологического ряда (это непосредственно видно из параллельности соответствующих прямых на рис. 73).

Соотношение (II, 1) будет справедливо и в тех случаях, когда для каждого из сопоставляемых свойств G' и G'' действительна зависимость вида

$$G = a - \frac{b}{g + c}, \quad (\text{II}, 75)$$

если $c' = c''$ [19] (см. также [21] и [25]).

Ряд уравнений может быть найден сочетанием других. Так, если для свойств G' , G'' и G''' справедлива зависимость вида (II, 1), т. е.

$$G'' = A_2' G' + B_2', \quad (\text{II}, 76)$$

$$G''' = A_2'' G' + B_2'', \quad (\text{II}, 77)$$

то будет справедлива и зависимость

$$G''' = A_2''' G'' + B_2''' . \quad (\text{II}, 78)$$

В качестве примера укажем на результаты работы [37]. В ней было установлено, что в гомологических рядах скорость звука связана линейной зависимостью с пятью другими физическими свойствами жидкостей. Из этих пяти уравнений вида (II, 1) можно получить много новых, часть которых в литературе не описана.

К этому примеру можно присоединить и ряд других. Так, сочетание уравнений, описанных в работе [108] (и [123]), приводит для гомологических рядов к линейной зависимости между нормальной точкой кипения и критической температурой. Примеры подобного рода следуют и из результатов работ [303] и [555].

В ряде случаев связь одних уравнений с другими требует дополнительных условий. Так, связь уравнений (II, 47) и (II, 48) очевидна, но из последнего вытекает предыдущее лишь при условии, что коэффициенты уравнения (II, 48) не зависят от температуры.

Если каждое из сопоставляемых свойств связано с другим соотношением вида

$$G = a \cdot e^{-\frac{G'''}{RT}}, \quad (\text{II}, 79)$$

причем для G' и G'' справедливо (II, 1), то будет справедливо и уравнение (II, 6). Последнее может оказаться действительным и при менее жестких условиях. Так, объяснить хорошую воспроизводимость опытных данных по вязкости и давлению насыщенного пара с помощью уравнения

$$\lg \eta = A_2 \lg P + B_2 \quad (\text{II}, 80)$$

(см. рис. 89) можно следующим образом. Как известно, температурную зависимость этих свойств для i -того члена ряда можно выразить уравнениями

$$P_i = a_i' \cdot e^{-\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_i}{RT}} \quad (\text{II}, 81)$$

и

$$\eta_i = a_i'' \cdot e^{-\frac{(E_\eta)_i}{RT}}, \quad (\text{II}, 82)$$

где $\Delta H_{\text{пар}}$ — теплота парообразования и E_η — энергия активации вязкого течения. Переписав (II, 81) и (II, 82) в виде

$$\lg P_i = -\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_i}{4,575 T} + \lg a_i' \quad (\text{II}, 83)$$

и

$$\lg \eta_i = \frac{(E_\eta)_i}{4,575 T} + \lg a_i'', \quad (\text{II}, 84)$$

находим

$$\lg \eta_i = -\frac{(E_\eta)_i}{(\Delta H_{\text{пар}})_i} \lg P_i + \left(\frac{(E_\eta)_i}{(\Delta H_{\text{пар}})_i} \lg a_i' + \lg a_i'' \right). \quad (\text{II}, 85)$$

Сравнение (II, 85) с (II, 80) показывает, что в данном случае

$$-\frac{(E_\eta)_i}{(\Delta H_{\text{пар}})_i} = A_2 \quad (\text{II}, 86)$$

и

$$\frac{(E_\eta)_i}{(\Delta H_{\text{пар}})_i} \lg a_i' + \lg a_i'' = B_2. \quad (\text{II}, 87)$$

Соблюдение этих условий связано с тем, что хотя $(E_{\pi})_i$ и $(\Delta H_{\text{пар}})_i$ от вещества к веществу меняются, но их изменение в пределах небольшого числа соединений данного гомологического ряда можно считать примерно одинаковым, как одинаковы и относительные изменения отрезков, отсекаемых экстраполированными прямыми $\lg P_i - T^{-1}$ и $\lg \eta_i - T^{-1}$ на осях ординат.

В ряде случаев применение полулогарифмических шкал, т. е. уравнений вида (II, 8), обусловлено тем, что для свойств G''' и G' справедливо соотношение (II, 4), а для G'' и G''' — (II, 79). Так, например, хорошие результаты использования уравнения

$$\lg K = A_2 \Delta H + B_2, \quad (\text{II}, 88)$$

где K и ΔH — соответственно константы равновесия и тепловые эффекты реакций, связаны со справедливостью уравнений (II, 41) и

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln K. \quad (\text{II}, 89)$$

Однако не во всех случаях можно обосновать уравнения, аналогичные (II, 80), подобным образом. Иногда применение логарифмических шкал продиктовано соображениями удобства, так как эти шкалы уменьшают кривизну линий. То же относится к полулогарифмическим и другим функциональным шкалам.

Иногда можно заранее судить о характере рассматриваемой зависимости. Так, параллелизм в значениях показателя преломления n и точек плавления $t_{\text{пл}}$ в рядах галогенидов щелочных металлов объясняется тем, что эти свойства зависят от общей причины [126]. Этот параллелизм находит свое выражение в уравнении вида (II, 1). Не обращаясь к экспериментальному материалу, можно утверждать, что постоянная A_2 в этом уравнении будет величиной отрицательной, так как с ростом межатомного расстояния в рядах $\text{MeF} - \text{MeI}$ уменьшается энергия решетки, а поэтому уменьшается и температура плавления и увеличивается, — вследствие роста поляризуемости аниона, — показатель преломления.

Было бы ошибочным полагать, что все уравнения, принадлежащие к одному и тому же типу зависимостей, имеют одинаковую точность или что доказательство достаточной точности одного из уравнений доказывает одновременно точность всех уравнений данного типа. Действительно, анализ надежности каждого из уравнений должен проводиться с учетом характера входящих в него величин. Так, хотя справедливые для гомологических рядов уравнения

$$\Delta H_{\text{пар}} = a \ln P + b \quad (\text{II}, 90)$$

и (II, 88), являющиеся видоизменением (II, 41), аналогичны, однако зависимостью

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}} = a + bM \quad (\text{II}, 91)$$

(M — молекулярный вес) в отличие от $\Delta H = a + bM$ не описывается ходом теплот парообразования в гомологическом ряду. Действительно, считая возможным для каждого вещества ряда воспользоваться в первом приближении правилом Трутона, получим

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{n+1} - (\Delta H_{\text{пар}})_n}{(\Delta H_{\text{пар}})_n - (\Delta H_{\text{пар}})_{n-1}} = \frac{(T_{\text{н.т.к}})_{n+1} - (T_{\text{н.т.к}})_n}{(T_{\text{н.т.к}})_n - (T_{\text{н.т.к}})_{n-1}}, \quad (\text{II}, 92)$$

где n — число атомов углерода. Но левая часть этого уравнения в соответствии с (II, 91) должна была бы равняться единице; в то же время правая часть не равна единице, так как точка кипения не относится к аддитивным свойствам. Если даже учитывать изменение значений

$(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$ в гомологическом ряду, то и в этом случае останется несоответствие между правой и левой частями уравнения (II, 92). Следовательно, и $\Delta H_{\text{пар}}$ не является аддитивной величиной, так как на прямой, отвечающей соотношению (II, 1), точки расположены не на одинаковом расстоянии. Неточность уравнения (II, 91) станет значительной в области высоких давлений; наоборот, в стандартных условиях (II, 91) будет практически соблюдаться.

Точность рассмотренных в настоящей главе уравнений различна. К уравнениям высокого класса точности относится, например, взаимосвязь между рефракцией и теплотой сгорания в гомологических рядах, так как эта зависимость вытекает из уравнения (II, 70), справедливого в отношении обеих величин для высших гомологов лишь с небольшой ошибкой.

В связи с этим примером отметим следующее. Хотя из двух уравнений, содержащих общее свойство, легко получить третье уравнение, подобное первым двум, однако надежность последнего может быть самой различной. Действительно, если уравнения (II, 76) и (II, 77) являются точными, то будет точным и (II, 78)¹. Если же эти уравнения не точны, то будут возможны различные варианты. Так, может оказаться, что уравнение (II, 78) плохо воспроизводит опытный материал. Это будет свидетельствовать о неточности (II, 76) и (II, 77) и тем самым о принципиальной невозможности описания взаимосвязи между соответствующими свойствами с помощью соотношения вида (II, 1). Может случиться и обратное: переход от (II, 76) и (II, 77) к (II, 78) позволит повысить надежность результатов вычисления G''' . Это произойдет в тех случаях, когда отклонение от уравнений (II, 76) и (II, 77) будет одинаковым, что в свою очередь будет свидетельствовать о сходстве свойств G'' и G''' . Последнее существенно и потому, что обращение к (II, 78) позволит отказаться от необходимости уточнять (II, 76) и (II, 77). Следовательно, судить о надежности уравнений (II, 76), (II, 77) и (II, 78) по точности одного из них в общем случае не представляется возможным.

Неодинаковая точность отдельных уравнений следует также из того, что для некоторых свойств были рекомендованы зависимости различной формы.

К не очень точным уравнениям можно отнести взаимосвязь между теплотами плавления и парообразования, так как между «бесструктурной» величиной $\Delta H_{\text{пар}}$ и величиной $\Delta H_{\text{пл}}$, зависящей от структуры кристаллов, в общем случае параллелизма не будет.

Можно указать и на другие примеры априорного установления надежности того или иного метода расчета. Так, номограмма для расчета свойств органических соединений [139], основанная на линейной зависимости между рефракцией и критической температурой, не может дать точных результатов, так как аддитивное (рефракция) и неаддитивное (критическая температура) свойства не могут быть описаны уравнением вида (II, 1).

К приближенным зависимостям относятся и некоторые из эмпирических уравнений, которые были предложены в то время, когда достаточно надежных значений соответствующих свойств было еще очень мало. В качестве примера укажем на ранее упомянутое правило Павлевского [642].

В заключение отметим, что нередко уравнения вида (I, 4) и, в частности, вида (II, 69) приводят к весьма ориентировочным результатам, а сравнительный расчет позволяет их уточнить. Так, если расчет по уравнению вида (II, 70) энтальпий и энтропий сублимации высших дикарбоксильных кислот приводит к преувеличенным результатам (авторы работы объясняют это влиянием циклизации), то сравнение значений $\Delta H_{\text{субл}}$ и $\Delta S_{\text{субл}}$ позволяет и для них получить удовлетворительные результаты.

¹ Это следует из того, что коэффициенты A_2''' и B_2''' связаны определенным образом с коэффициентами A_2' , B_2' , A_2'' и B_2'' .

О СОЧЕТАНИИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО МЕТОДОВ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

1

Остановимся на некоторых вопросах, связанных с первым и вторым методами сравнительного расчета [83, 192].

Хотя, вообще говоря, эти методы не сводятся один к другому, так как первый относится к одному свойству в двух рядах веществ, а второй — к двум свойствам одного ряда веществ, все же при некоторых условиях можно говорить о существовании связи между ними. Найдем эти условия. Напишем уравнение (I, 1) для двух свойств G' и G'' :

$$G'_{II} = A'_1 G'_I + B'_1 \quad (\text{II, 93})$$

и

$$G''_{II} = A''_1 G''_I + B''_1. \quad (\text{II, 94})$$

Допустим, что для этих же свойств справедливо (II, 1), т. е.

$$G''_I = A^I_2 G'_I + B^I_2 \quad (\text{II, 95})$$

и

$$G''_{II} = A^{II}_2 G'_{II} + B^{II}_2. \quad (\text{II, 96})$$

Записав (II, 93—II, 96) для двух соседних членов ряда, получим соответственно

$$\Delta G'_{II} / \Delta G'_I = A'_1, \quad (\text{II, 97})$$

$$\Delta G''_{II} / \Delta G''_I = A''_1, \quad (\text{II, 98})$$

$$\Delta G''_I / \Delta G'_I = A^I_2 \quad (\text{II, 99})$$

и

$$\Delta G''_{II} / \Delta G'_{II} = A^{II}_2. \quad (\text{II, 100})$$

Разделив (II, 97) на (II, 99), получим

$$\frac{\Delta G'_{II}}{\Delta G''_I} = \frac{A'_1}{A^I_2}. \quad (\text{II, 101})$$

Разделив (II, 98) на (II, 100), находим

$$\frac{\Delta G'_{II}}{\Delta G''_I} = \frac{A''_1}{A^{II}_2}. \quad (\text{II, 102})$$

Так как левые части (II, 101) и (II, 102) равны, то равны и правые части, т. е.

$$\frac{A'_1}{A''_1} = \frac{A^I_2}{A^{II}_2}. \quad (\text{II, 103})$$

Соотношение (II, 103) является необходимым и достаточным условием совместимости системы уравнений (II, 93—II, 96) и тем самым условием возможности применения к расчету свойств G' и G'' обоих соотношений — и (I, 1), и (II, 1).

Чем ближе свойства I и II групп родственных веществ, тем ближе друг к другу значения A_2^I и A_2^{II} . Для достаточно сходных групп соединений можно считать

$$A_2^I = A_2^{II}, \quad (II, 104)$$

что соответствует параллельности $G_I' - G_I''$ и $G_{II}' - G_{II}''$ -прямых. Тогда и $G_{II}' - G_I'$ и $G_{II}'' - G_I''$ -прямые будут параллельны, так как из (II, 103) следует, что

$$A_1' = A_1''. \quad (II, 105)$$

Угловые коэффициенты для прямых (II, 93—II, 96) могут принимать различные значения; в предельном случае, когда рассматриваемые свойства будут аддитивны,

$$A_1' = A_1'' = A_2^I = A_2^{II} = 1. \quad (II, 106)$$

Связь между первым и вторым методами сравнительного расчета на одном частном примере рассмотрена также в [733] (подробнее см. главу VIII).

Если к уравнениям вида (II, 1) отнести и такие уравнения, в которых G' — микросвойство, причем оно неизменно (например, радиус иона или порядковый номер элемента), то можно перейти от второго метода к первому.

2

При применении тех или иных уравнений вида (II, 1) всегда следует иметь в виду возможность их сочетания с теми или иными уравнениями вида (I, 1). В ряде случаев это позволит значительно расширить возможности предвычисления неизвестных величин (см. главу VIII).

В качестве примера совместного использования первого и второго методов укажем на уравнения

$$d = A_2 a + B_2 \quad (II, 107)$$

и

$$d_{II} = A_1 d_I + B_1, \quad (II, 108)$$

при помощи которых в работе [75] были оценены значения d для галогенидов радия. В (II, 107) сравниваются межатомные расстояния для сходных веществ в газообразном состоянии с константами решетки этих веществ в кристаллическом состоянии, а в (II, 108) сопоставляются межатомные расстояния в двух рядах сходных веществ. Таким образом, уравнение (II, 107) является частным примером второго, а (II, 108) — первого методов сравнительного расчета. Так как уравнение (II, 107) будет применимо при условии тождественности структуры твердых веществ, то из элементов основной подгруппы второй группы периодической системы необходимо выбрать изоструктурные соединения. Таковыми являются фториды в ряду Ca — Ra; все они обладают решеткой одинакового типа (вплоть до совпадения координации, типа и пространственной группы) и для всех них есть необходимые для расчета данные [72]. Поэтому воспользуемся уравнением (II, 107) в форме

$$d_{Me^{2+}-F} = A_2 a_{MeF_2} + B_2; \quad (II, 109)$$

экстраполяцией (см. рис. 18) находим $d_{Ra-F} = 2,40 \text{ \AA}$. По этой величине с помощью графика, соответствующего уравнению

$$d_{Me^{2+}-X} = A_2 d_{Me^{2+}-Cl} + B_2, \quad (II, 110)$$

определяем значения d_{Ra-X} (см. табл. 5).

В заключение отметим, что еще одним преимуществом рассматриваемого метода сравнительного расчета по сравнению с предыдущим является возможность широкого его применения к элементам, ионам и свободным радикалам.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 938 (1955).
2. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1328 (1955).
3. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 1164 (1956).
4. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 27, 775 (1953).
5. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 18, 27 (1954).
6. M. L. Davis, E. F. Westrum. J. Phys. Chem., 65, 338 (1961).
7. E. F. Westrum, G. A. Burney. J. Phys. Chem., 65, 344 (1961).
8. G. A. Burney, E. F. Westrum. J. Phys. Chem., 65, 349 (1961).
9. М. С. Новаковский, Д. М. Гинзбург, Л. И. Понировская. Труды химич. фак-та и Ин-та химии ХГУ им. А. М. Горького, 14, 103 (1956); цит. по [10].
10. М. С. Новаковский, Л. И. Понировская. Труды химич. фак-та и Ин-та химии ХГУ им. А. М. Горького, 14, 263 (1956).
11. Е. С. Ицкевич, П. Г. Стрелков. Ж. физ. химии, 34, 1312 (1960).
12. С. И. Склярenco, С. Ф. Белов. В сб.: Научные труды Гиредмета (1931—1959), т. I. Технология. М., Металлургиздат, 1959, стр. 329.
13. С. Ф. Белов. Автореф. канд. дисс. М., Гиредмет, 1961.
14. Ф. А. Кузнецов, Т. Н. Резухина. Ж. физ. химии, 36, 1364 (1962).
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, справочник. Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Хачкурузова, И. В. Вейц, В. А. Медведева. Т. 1 и 2. М., Изд-во АН СССР, 1962.
16. Н. М. Селиванова. Ж. физ. химии, 37, 850 (1963).
17. S. Sundaram. Z. phys. Chem., 34, 225 (1962).
18. R. M. Deanesly, L. T. Carleton. J. Phys. Chem., 45, 1104 (1941).
19. J. Smittenberg, D. Mulder. Rec. trav. chim., 67, 813 (1948).
20. J. Smittenberg, D. Mulder. Rec. trav. chim., 67, 826 (1948).
21. J. T. H. Fortain. Rec. trav. chim., 77, 5 (1958).
22. J. Smittenberg. В сб.: Third world petroleum Congress. The Hague, 1951. Proceedings Sec. VI, p. 312.
23. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. Состав масляных фракций нефти и их анализ. М., ИЛ, 1954.
24. K. J. V. Araw. Afinidad, 17, N 206,68 (1960); цит. по РЖХим, ЗБ397 (1961).
25. А. В. Гомез. В сб.: Пятый международный нефтяной конгресс. 1959. Т. IV. М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 107.
26. H. I. Waterman (in collaboration with C. Boelhower, J. Cornelissen). Correlation between physical constants and chemical structure. Graphical statistical methods of identification of mineral and fatty oils, glass, silicious and catalysts. Els. Publ. Co, Amsterdam, London, New York, Princeton, 1958.
27. A. L. Ward, S. S. Kurtz. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 559 (1938).
28. M. R. Lipkin, S. S. Kurtz. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 91 (1941).
29. M. R. Lipkin, C. C. Martin, S. S. Kurtz. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 376 (1946).
30. M. R. Lipkin, C. C. Martin. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 380 (1946).
31. M. R. Lipkin, C. C. Martin. Anal. Chem., 19, 183 (1947).
32. F. Feher, W. Laue, G. Winkhaus. Z. anorg. allg. Chem., 290, 52 (1957).
33. И. И. Гуссейнов, Б. В. Лопатин, Г. С. Васильев, Л. В. Орлова, М. Ф. Шостаковский. Изв. АН СССР. ОХН, 1962, 1550.
34. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), справочник. Под ред. В. М. Татевского. М., Гостоптехиздат, 1960.
35. G. M. Kosolapoff. J. Am. Chem. Soc., 76, 615 (1954).
36. М. А. Долов. Уч. зап. Кабард.-Балк. госпединститута, 13, 335 (1957).
37. R. T. Lageman, W. S. Dunbar. J. Phys. Chem., 49, 428 (1945).
38. А. Е. Луцкий, В. Н. Солонько. Ж. физ. химии, 88, 1091 (1964).
39. Б. Б. Кудрявцев. Ж. физ. химии, 29, 671 (1955).
40. R. W. Crowe, J. K. Bragg, A. H. Sharbaugh. J. Appl. Phys., 25, 392 (1954).
41. М. М. Хрущов, М. А. Бабичев. В сб.: Трение и износ в машинах. Сборник 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1941, стр. 69.
42. М. М. Хрущов, М. А. Бабичев. В сб.: Трение и износ в машинах. Сборник 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1941, стр. 89.
43. М. М. Хрущов, М. А. Бабичев. В сб.: Исследования в области машиностроения. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944, стр. 147.
44. М. М. Хрущов, М. А. Бабичев. Докл. АН СССР, 88, 445 (1953).

45. В. П. Жузе, Т. А. Конторова. *Ж. техн. физики*, 28, 727 (1958).
46. Л. Н. Гусева, А. А. Бабарэко. *Ж. неорг. химии*, 7, 2200 (1962).
47. В. З. Булгаков. *Диффузия в металлах и сплавах*. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1949.
48. J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 23, 488 (1924).
49. W. Herz. *Z. anorg. allg. Chem.*, 180, 284 (1929).
50. E. T. Turkdogan, J. Pearson. *J. Appl. Chem.*, 3, 495 (1953).
51. O. K. Rice. *J. Chem. Phys.*, 1, 649 (1933).
52. L. Edjed. *Acta Geol. Acad. Sci. Hungr.*, 2, 205 (1954).
53. W. Herz. *Z. anorg. allg. Chem.*, 179, 277 (1929).
54. M. Rama-Rao. *Cur. Sci.*, 8, 510 (1939); *Indian J. Phys.*, 14, 109 (1940).
55. Б. Б. Кудрявцев. *Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований*. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1952.
56. M. Rama-Rao. *J. Chem. Phys.*, 14, 699 (1946).
57. П. П. Кобеко. *Аморфные вещества*. М., Изд-во АН СССР, 1952.
58. И. Е. Ампилогов. *Ж. физ. химии*, 38, 1350 (1964).
59. Л. П. Рузинов, Г. Н. Дубинин. *Ж. физ. химии* (в печати).
60. Л. П. Рузинов. *Ж. физ. химии* (в печати).
61. W. Meyer, H. Neldel. *Z. techn. Phys.*, 18, 588 (1937).
62. W. Meyer, H. Neldel. *Phys. Z.*, 38, 1014 (1937).
63. G. Busch. *Helv. phys. Acta*, 19, 189 (1946).
64. J. H. Gissolf. *Ann. Phys.*, 1, 3 (1947).
65. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, М. И. Черкашин. *Докл. АН СССР*, 134, 1123 (1960).
66. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова. *Докл. АН СССР*, 148, 627 (1963).
67. М. М. Самыгин. *Ж. физ. химии*, 11, 228 (1938).
68. П. А. Савинцев. *Докл. АН СССР*, 110, 769 (1956).
69. П. А. Савинцев. *Изв. Томск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова*, 95, 152 (1958).
70. П. А. Савинцев, М. С. Иванкина. *Изв. Томск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова*, 95, 176 (1958).
71. R. T. Lageman. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 498 (1945).
72. Б. Ф. Ормонт. *Структура неорганических веществ*. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950.
73. V. M. Goldschmidt. *Trans. Faraday Soc.*, 25, 253 (1929).
74. B. A. Treiber. *Wien Ber.*, 157, 11B, 4 (1948).
75. М. Х. Карапетьянц, Лин Тин-чин. *Ж. структ. химии*, 1, 277 (1960).
76. A. Zalkin, D. H. Templeton. *J. Chem. Phys.*, 18, 391 (1950).
77. А. А. Степанова, Н. Н. Журавлев. *Ж. структ. химии*, 1, 618 (1960).
78. D. H. Templeton, G. F. Carter. *J. Phys. Chem.*, 58, 940 (1954).
79. H. A. Eick. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 43 (1958).
80. A. Rebler, W. E. Wallace. *J. Phys. Chem.*, 66, 148 (1962).
81. F. Grönvold, H. Haraldsen, A. Kjekshus. *Acta chem. Scand.*, 14, 1879 (1960).
82. В. А. Наумов. *Ж. структ. химии*, 3, 59 (1962).
83. М. Х. Карапетьянц. *Докт. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева*, 1957.
84. О. К. Райс. *Электронное строение и химическая связь в неорганической химии*. М., ИЛ, 1949.
85. W. D. Treadwell, W. Wernner. *Helv. chim. Acta*, 36, 1436 (1953).
86. В. Некрасов. *Курс общей химии*. Изд. 9, М., Госхимиздат, 1952.
87. К. С. Краснов. *Ж. неорг. химии*, 3, 1993 (1958).
88. Г. В. Самсонов. *Усп. химии*, 28, 189 (1959).
89. M. Pison, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie. *Bull. Soc. chim. France*, N 2, 221 (1960).
90. Sun Cheng-e, T. C. Cheng. *Acta Chim. Sinica*, 10, 19 (1943).
91. Sun Cheng-e, T. C. Cheng. *Acta Chim. Sinica*, 11, 121 (1944).
92. Li Shin-tsin. *Acta Chim. Sinica*, 8, 143 (1941).
93. Э. П. Сальдау. *Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва*, 88, 234 (1959).
94. V. M. Goldschmidt. *Norske Vid. Akad. i Oslo I. Mat.-Nat. Kl.*, N 8, 102 (1926).
95. А. С. Борщевский, Н. А. Горюнова, Н. К. Тахтарева. *Ж. техн. физики*, 27, 1408 (1957).
96. В. И. Кузьмич, В. К. Прохоренко, О. Я. Самойлов, П. З. Фишер. *Докл. АН СССР*, 141, 400 (1961).
97. Л. И. Демкина. *Исследование зависимости свойств стекол от их состава*. М., Оборониздат, 1958.
98. E. Korde. *Z. anorg. allg. Chem.*, 241, 1 (1939).
99. F. D. Leipziger, J. E. Roberts. *J. Phys. Chem.*, 62, 1014 (1958).
100. А. Ф. Капустинский. *Докл. АН СССР*, 30, 792 (1941).
101. А. Ф. Капустинский. *Ж. общ. химии*, 12, 186 (1942).

102. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский. *Ж. физ. химии*, 27, 433 (1953).
103. А. Ф. Капустинский, Б. М. Яцимирский, С. И. Дракин. *Ж. физ. химии*, 27, 793 (1953).
104. М. Х. Карапетьянц. *Нефтяное хозяйство*, № 4, 66 (1955).
105. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, 30, 2218 (1956).
106. К. А. Кобе, Р. Е. Лунн. *Chem. Revs.*, 52, 117 (1953).
107. М. Д. Тиличеев, В. М. Татевский. *Нефтяное хозяйство*, № 12, 33 (1948).
108. Chen Mei-chio, Hu Dji-bin. *J. Chinese Chem. Soc.*, 12, 29 (1945).
109. G. H. Gady, G. B. Hargreaves. *J. Chem. Soc.*, 1961, 1563.
110. G. H. Gady, G. B. Hargreaves. *J. Chem. Soc.*, 1961, 1568.
- 110a. H. S. Frank. *J. Chem. Phys.*, 13, 493 (1945).
111. M. Davies, A. H. Jones, G. H. Thomas. *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1100 (1959).
112. M. Davies, G. H. Thomas. *Trans. Faraday Soc.*, 56, 185 (1960).
113. A. Eucken. *Die Chemie*, 55, 163 (1942).
114. H. Schinke, F. Sauerwald. *Z. phys. Chem. (DDR)*, 216, 26 (1961).
115. D. K. H. Briggs. *Chem. Ind.*, 1954, 1328.
116. В. И. Спицын, В. И. Шостак. *Ж. общ. химии*, 22, 1063 (1952).
117. P. A. Small, K. W. Small, P. Cowley. *Trans. Faraday Soc.*, 44, 810 (1948).
118. G. Burrows, F. H. Preese. *J. Appl. Chem.*, 3, 451 (1953).
119. А. К. Баев. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1962.
120. R. Herzog. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 36, 997 (1944).
121. J. L. T. Waugh, P. M. Christopher. *Rec. trav. chim.*, 81, 661 (1962).
122. M. M. Ventura. *Escola agren. Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil, Pub. téc.*, 2A, 6 pp. (1949).
123. T. D. Lewis. *J. Chem. Soc.*, 1938, 1056.
124. Л. А. Пронин, С. И. Филатов. *Изв. вузов, черн. металлург.*, № 11, 11 (1963).
125. L. W. Mills, A. E. Hirschler, S. S. Kurtz. *Ind. Eng. Chem.*, 38, 442 (1946).
126. С. С. Бацанов. *Кристаллография*, 1, 140 (1956).
127. Ю. В. Мнюх. *Ж. физ. химии*, 37, 2371 (1963).
128. А. Виноградов. *Изв. Екатеринос. горн. ин-та*, 11, № 1 (1915).
- 128a. А. М. Корольков. *Заводская лаборатория*, № 1, 69 (1947).
129. G. W. Nededbragt, J. M. Voelhower. *Physica*, 13, 305 (1947).
130. Н. А. Колосовский. *Ж. общ. химии*, 4, 269 (1934).
131. B. R. Rao, P. R. K. L. Radmini. *Nature*, 187, 311 (1960).
132. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. S. Pimentel. *Selected values of physical and thermodynamical properties of hydrocarbons and related compounds*, Pittsburgh, Carnegie Press, 1953.
133. V. S. Gupta. *J. Chem. Phys.*, 24, 164 (1956).
134. С. Г. Мокрушин. *Ж. общ. химии*, 1, 856 (1931).
135. С. Г. Мокрушин. *Ж. общ. химии*, 2, 911 (1932).
136. М. М. Самыгин. *Ж. физ. химии*, 11, 325 (1938).
137. Н. Н. Яровенко. *Ж. общ. химии*, 28, 2506 (1958).
138. S. W. Van. *J. Phys. Chem.*, 45, 903 (1941).
139. A. F. Orlick. *Mitt. chem. Forsch. Inst. Wirtsch. Osterr.*, 7, N 2, 46 (1953).
140. J. Nývlt, E. Erdős. *Collect. Czechosl. Chem. Communic.*, 26, 500 (1961).
141. С. А. Войткевич. *Ж. физ. химии*, 37, 1029 (1963).
142. G. H. Geffery, J. Leicester, W. Masey, A. I. Vogel. *Chem. Ind.*, N 34, 1045 (1954).
143. Chen Chu-yao, Tseng Chao-lun, Cheng E-sun. *J. Chinese Chem. Soc.*, 5, 193 (1937).
144. Sun Cheng-e, Tseng Chao-lun, Li Shih-tsin. *Acta chim. Sinica*, 7, 65 (1940).
145. Sun Cheng-e, T. C. Chen. *Acta chim. Sinica*, 11, 118 (1944).
146. A. Kutzelnigg. *Monats. Chem.*, 89, 459 (1958).
147. F. A. Henglein. *Z. anorg. allg. Chem.*, 118, 165 (1921).
148. J. F. Joliet. *Compt. rend.*, 234, 428 (1952).
149. О. А. Осипов. *Докл. АН СССР*, 102, 1171 (1955).
150. A. J. Davenport, J. S. Rowlinson. *Trans. Faraday Soc.*, 59, 78 (1963).
151. A. Lannung. *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 68 (1930).
152. G. Burrows. *J. Appl. Chem.*, 4, 394 (1954).
153. K. Krishnamurti, P. Venkataratnam. *Research*, 7, 515 (1954).
154. J. E. Jolley, J. H. Hildebrand. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1050 (1958).
155. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров, Е. И. Вайль. *Докл. АН СССР*, 74, 91 (1950).

156. С. А. Вознесенский, Р. С. Биктимиров. *Ж. неорг. химии*, **2**, 93 (1957).
157. С. А. Вознесенский, Р. С. Биктимиров. *Ж. неорг. химии*, **4**, 623 (1959).
158. Б. И. Анваер, А. А. Жуховицкий, И. И. Литовцева, В. М. Сахаров, Н. М. Туркельтауб. *Ж. анал. химии*, **19**, 178 (1964).
159. K. Zieborak, K. Olszewski. *Bull. Acad. polon. sci. Ser. Sci. chim., geol. et geogr.*, **6**, 127 (1958).
160. G. Kollár, J. Proszt. *Z. phys. Chem.*, **215**, 215 (1961).
161. F. Körgösy. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 416 (1937).
162. W. Morey, W. T. Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4249 (1956).
163. В. М. Воздвиженский. *Ж. физ. химии*, **37**, 2455 (1963).
164. Н. Н. Бекетов. *Ж. Русск. физ.-хим. об-ва*, **19**, № 1, 57 (1887).
165. Н. Н. Бекетов. *Речи химика*. СПб., 1908, стр. 80.
166. J. Thomsen. *Pogg. Ann.*, **138**, 65 (1869).
167. T. W. Richards. *Z. phys. Chem.*, **40**, 169 (1902).
168. T. W. Richards. *Z. phys. Chem.*, **40**, 597 (1902).
169. T. W. Richards. *J. Franklin Inst.*, **198**, 1 (1924).
170. F. Ephraim, P. Wagner. *Berichte*, **50**, 1088 (1917).
171. W. Müller-Erzbach. *Berichte*, **14**, 217 (1881).
172. W. Müller-Erzbach. *Berichte*, **14**, 2043 (1881).
173. И. И. Заславский. *Изв. Иван.-Вознес. политехн. ин-та*, **81**, 61 (1919).
174. И. И. Заславский. *Труды Российск. научно-хим. ин-та*, **2**, 53 (1920).
175. И. И. Заславский. *Изв. Иван.-Вознес. политехн. ин-та*, **6**, 407 (1922).
176. И. И. Заславский, К. Б. Яцимирский. *Ж. общ. химии*, **22**, 1711 (1952).
177. W. R. Bousfield. *Proc. Roy. Soc.*, **A88**, 147 (1913).
178. A. Balandin. *Z. phys. Chem.*, **116**, 123 (1925).
179. A. Balandin. *Z. Phys.*, **26**, 145 (1924).
180. W. Biltz. *Z. anorg. Chem.*, **134**, 37 (1934); *Z. Metallkunde*, **29**, 73 (1937).
181. О. Кубашевский, Э. Эванс. *Термохимия в металлургии*. М., ИЛ, 1954.
182. G. Tamman, H. O. Samson-Nim melstjerna. *Z. anorg. allg. Chem.*, **216**, 288 (1934).
183. Л. А. Резницкий. *Ж. физ. химии*, **35**, 1853 (1961).
184. R. Laubié. *Bull. Soc. chim. France*, **5**, 1306 (1938).
185. В. П. Шишкин. *Ж. общ. химии*, **23**, 1689 (1953).
186. В. П. Шишкин. *Труды ЛПИ им. М. И. Калинина*, № 180, 177 (1955).
187. С. И. Скляренок, Л. П. Рузинов, Ю. У. Самсон. *Ж. неорг. химии*, **7**, 2645 (1962).
188. М. Х. Карапетьянц. *Химическая термодинамика*. Изд. 2. М., Госхимиздат, 1953.
189. М. Х. Карапетьянц, В. Н. Финякина. *Изв. вузов, химия и химич. технол.* (в печати).
190. В. А. Комаров. *Уч. зап. ЛГУ им. А. А. Жданова*, № 169, серия химич., **13**, 29 (1953); *Ж. физ. химии*, **27**, 1749 (1953).
191. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, **28**, 372 (1954).
192. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, **28**, 1136 (1954).
193. Б. Ф. Ормонт. *Ж. физ. химии*, **3**, 300 (1932).
194. К. Б. Яцимирский, Г. А. Крестов. *Ж. физ. химии*, **34**, 2263 (1960).
195. Г. А. Крестов. *Изв. вузов, химия и химич. технол.*, **6**, 578 (1963).
196. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская. *Докл. АН СССР*, **81**, 375 (1951).
197. Ю. Ц. Вол, Н. А. Шишаков. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1920.
198. Н. Е. Хомутов. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **38**, 87 (1962).
199. Н. Е. Хомутов. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **38**, 93 (1962).
200. Н. Е. Хомутов. *Ж. физ. химии*, **36**, 2477 (1962).
201. Н. Е. Хомутов. *Ж. физ. химии*, **36**, 2043 (1962).
202. D. F. C. Morris. *Rec. trav. chim.*, **78**, 150 (1959).
203. S. M. Brandon, M. Tamres, S. Searles. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2129 (1960).
204. M. D. Joesten, R. S. Drago. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3817 (1962).
205. T. Kubota. *J. Chem. Soc. Japan*, **78**, 196 (1957).
206. R. West, D. L. Powell, L. S. Whalley, K. T. M. Lee, R. P. von Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3221 (1962).
207. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. *Докл. АН СССР*, **147**, 131 (1962).
208. Е. Т. Денисов. *Ж. физ. химии*, **38**, 3 (1964).
209. H. A. Skinner. *Modern Aspects of Thermochemistry. The Royal Inst. of Chem. Lectures, monographs and reports. N 3*, L., 1958.
210. R. Bhattacharya. *J. Chem. Phys.*, **30**, 1367 (1959).
211. M. G. Brown. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 9 (1959).
212. А. А. Баландин, А. А. Толстомятова, В. А. Наумов. *Докл. АН СССР*, **148**, 825 (1963).

213. Г. В. Быков. Докл. АН СССР, 153, 855 (1963).
214. L. A. Errede. J. Phys. Chem., 64, 1031 (1960).
215. R. S. Neale. J. Phys. Chem., 68, 143 (1964).
216. F. A. Cotton, J. R. Leto. J. Chem. Phys., 31, 993 (1959).
217. L. E. Lyone. Nature, 166, 193 (1950).
218. S. S. Mitra. Z. Phys., 137, 520 (1954).
219. Y. P. Varshni. Z. Phys., 135, 512 (1953).
220. Е. К. Золотарев. IV Укр. республ. конференция по физ. химии. Рефераты докладов, Харьков, 1960, стр. 93.
221. Н. В. Коровин. Изв. вузов, химия и химич. технол., 3, 844 (1960).
222. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, В. А. Наумов. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 423.
223. С. А. Щукарев, М. А. Оранская, Т. А. Толмачева, Ю. С. Ильинский. Ж. неорг. химии, 5, 8 (1960).
224. В. П. Жузе. Ж. техн. физики, 25, 2079 (1955).
225. А. П. Блум, А. Р. Регель. Ж. техн. физики, 21, 317 (1951).
226. Б. Ф. Ормонт. Докл. АН СССР, 124, 129 (1959).
227. В. А. Романовский, В. В. Тарасов. Физ. тверд. тела, 2, 1286 (1960).
228. P. Manca. Phys. Chem. Solids, 20, 268 (1961).
229. O. G. Folberth. Z. Naturforsch., 13a, 856 (1958).
230. K. Pigon. Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim., 9, 761 (1961).
231. Н. Н. Сирота. В сб.: Труды Ин-та цветных металлов и золота, № 30, 117, (1957).
232. К. А. Шарифов. Докл. АН АзССР, 19, № 3, 23 (1963).
233. К. А. Шарифов. Докл. АН АзССР, 19, № 5, 11 (1963).
234. К. А. Шарифов. Докл. АН АзССР, 19, № 9, 15 (1963).
235. К. А. Шарифов. Изв. АН АзССР, серия. физ.-техн. и матем. наук, № 1, 71 (1964).
236. К. А. Шарифов. Докл. АН АзССР, 20, № 3, 31 (1964).
237. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 28, 186 (1954).
238. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 28, 353 (1954).
239. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 20, 10 (1955).
240. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 20, 39 (1955).
241. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 38, 52 (1962).
242. Л. А. Жаркова, Я. И. Герасимов. Ж. физ. химии, 35, 2291 (1961).
243. Л. А. Жаркова. Ж. физ. химии, 36, 1819 (1962).
244. Л. А. Жаркова, Н. Г. Баранчеева. Ж. физ. химии, 38, 752 (1964).
245. Т. Н. Резухина, В. А. Левцкий, Н. М. Казмирова. Ж. физ. химии, 35, 2639 (1961).
246. R. M. Keefer, L. J. Andrews. J. Am. Chem. Soc., 77, 2164 (1955).
247. N. Ogimachi, L. J. Andrews, R. M. Keefer. J. Am. Chem. Soc., 77, 4202 (1955).
248. P. A. D. de Naina. J. Chem. Phys., 26, 1192 (1957).
249. Ф. Я. Кульба, Ю. А. Макашев. Ж. общ. химии, 32, 1724 (1962).
250. A. I. Briggs. J. Chem. Soc., 1961, 2572.
251. L. Sassoni, P. Paoletti, M. Ciampolini. J. Am. Chem. Soc., 82, 3828 (1960).
252. L. Sassoni, P. Paoletti, M. Ciampolini. J. Am. Chem. Soc., 82, 3831 (1960).
253. Е. К. Золотарев, В. Е. Калинина. В сб.: Труды по химии и химич. технол., 2 (8), 207 (1963). Горький.
254. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии (в печати).
255. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии, 38, 1254 (1964).
256. Kanichi Tanaka, K. Tashiro. J. Catalists, 2, 366 (1963).
257. И. Е. Пауков. Автореф. канд. дисс. М., МГУ, 1959.
258. Я. Я. Сычев, А. П. Гэрбэлэу. Ж. неорг. химии, 7, 269 (1962).
259. L. Petrakis. J. Phys. Chem., 66, 433 (1962).
260. С. И. Дракин. Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952.
261. С. И. Дракин, Б. М. Якушевский. Ж. физ. химии, 27, 1636 (1953).
- 261a. R. M. Barrer, L. V. C. Rees. Trans. Faraday Soc., 57, 999 (1961).
262. C. L. van Panthaleon van Eick. Rec. trav. chim., 72, 50 (1953).
263. W. S. Fyfe. J. Chem. Soc., 1952, 2018.
264. R. M. Izatt, W. C. Fernelius, B. P. Block. J. Phys. Chem., 59, 80 (1955).
265. R. M. Izatt, W. C. Fernelius, C. G. Haas, B. P. Block. J. Phys. Chem., 59, 170 (1959).
266. A. P. Stefani, L. Herk, M. Szwarcz. J. Am. Chem. Soc., 83, 4732 (1961).
267. I. M. Whittemore, A. P. Stefani, M. Szwarcz. J. Am. Chem. Soc., 84, 3799 (1962).
268. A. F. Clifford. J. Am. Chem. Soc., 79, 5404 (1957).

269. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии, 36, 2721 (1962).
270. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии, 37, 526 (1963).
271. Н. Д. Бирюков. Ж. неорг. химии, 2, 2240 (1954).
272. Н. Е. Хомутов. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 38, 111 (1962).
273. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии, 38, 1256 (1964).
274. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии (в печати).
275. G. H. Hoijtink, J. van Schooten. Rec. trav. chim., 71, 1089 (1952).
276. G. J. Hoijtink, J. van Schooten. Rec. trav. chim., 72, 691 (1953).
277. G. J. Hoijtink, J. van Schooten. Rec. trav. chim., 72, 903 (1953).
278. С. Г. Майрановский, Я. Коутецкий, В. Гануш. Ж. физ. химии, 36, 2621 (1962).
279. С. Г. Майрановский, Н. Я. Григорьева, Н. В. Барашкова. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 240.
280. S. Koide, I. Tachi. J. Electrochem. Soc. Japan, 23, 522 (1955).
281. E. S. G. Barron. J. Biol. Chem., 97, 287 (1932).
282. Найки. Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. a. Cellulose Inds. Japan, 16, 251 (1960).
283. Р. М. Васенин. Ж. физ. химии, 27, 878 (1953).
284. В. М. Новаковский, Е. А. Укше, А. И. Левин. Ж. физ. химии, 29, 1847 (1955).
285. В. А. Комаров. Докл. АН СССР, 87, 621 (1952).
286. В. А. Комаров. Уч. зап. ЛГУ, серия хим. наук, 13, 36 (1953).
287. В. А. Комаров. Уч. зап. ЛГУ, серия хим. наук, 13, 41 (1953).
288. В. П. Корниенко. Укр. хим. ж., 18, 579 (1952).
289. В. П. Корниенко. Труды Научно-исслед. ин-та химии ХГУ им. А. М. Горького, 10, 123 (1953).
290. В. П. Корниенко. Укр. хим. ж., 23, 159 (1957).
291. В. П. Корниенко. Труды Научно-исслед. ин-та химии ХГУ им. А. М. Горького, 18, 63 (1957).
292. J. D. S. Goulden. Spectrosc. Acta, 6, 129 (1954).
293. M.-L. Josien, N. Fuson, J.-M. Lebas, T. M. Gregory. J. Chem. Phys., 21, 331 (1953).
294. С. В. Горбачев, С. Ф. Белевский. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 26, 180 (1957).
295. З. Р. Грабовский. Ж. физ. химии, 33, 728 (1959).
296. A. A. Vlcek. Disc. Faraday Soc., N 26, 164 (1958, 1959). Disc., p. 172.
297. W. Gordy, S. C. Stanford. J. Chem. Phys., 9, 204 (1941).
298. Н. Д. Соколов. Докл. АН СССР, 60, 825 (1948).
299. K. Krishnamurti. Naturwiss., 48, 157 (1961).
300. E. Augdahl, P. Klæboe. Acta chim. Scand., 16, 1655 (1962).
301. J. E. Gordon. J. Organ. Chem., 26, 738 (1961).
302. Г. М. Панченко, А. М. Колчин. Докл. АН СССР, 131, 357 (1960).
303. O. R. Pérez. Rev. Real. acad. cienc. exact., fis. y natur. Madrid, 56, 183 (1962); РЖХим, 18Б31 (1963).
304. R. M. Keefer, L. J. Andrews. J. Am. Chem. Soc., 77, 2164 (1955).
305. M. Tamres, S. M. Brandon. J. Am. Chem. Soc., 82, 2134 (1960).
306. H. Schinke, F. Sauerwald. Z. anorg. allg. Chem., 287, 313 (1956).
307. M. J. Malawski. Roczn. Chem., 38, 137 (1964).
308. W. H. Graham, J. E. Leffler. J. Phys. Chem., 63, 1274 (1959).
309. C. D. Cook, B. E. Nogeross. J. Am. Chem. Soc., 81, 1176 (1959).
310. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Е. А. Рабинович. Докл. АН СССР, 124, 146 (1959).
311. В. С. Солдатов, Г. Л. Старобинец. Ж. физ. химии, 38, 681 (1964).
312. Г. Л. Старобинец, В. С. Солдатов. Ж. физ. химии, 38, 992 (1964).
313. R. M. Barrer, S. Wasilewski. Trans. Faraday Soc., 57, 1153 (1961).
314. D. H. Everett. Trans. Faraday Soc., 46, 957 (1950).
315. S. C. J. Oliver. Rec. trav. chim., 42, 775 (1923).
316. Е. Н. Гапон. Ж. физ. химии, 22, 233 (1948).
317. К. Б. Яцимирский. Доклад на VI Совещ. по химии компл. соед., М., 1953.
318. К. Б. Яцимирский. Ж. физ. химии, 30, 1689 (1956).
319. К. Б. Яцимирский, Л. В. Гуськова. Ж. неорг. химии, 3, 2039 (1957).
320. В. П. Васильев, В. Н. Васильева. Изв. вузов, химия и химич. технол., 2, 522 (1959).
321. Е. К. Золотарев, А. Е. Калинин. Ж. неорг. химии, 7, 1225 (1962).
322. M. G. Evans. Trans. Faraday Soc., 33, 166 (1937).
323. J. A. V. Butler. Trans. Faraday Soc., 33, 168 (1937).
324. J. A. V. Butler. Trans. Faraday Soc., 33, 229 (1937).
325. R. P. Bell. Trans. Faraday Soc., 33, 496 (1937).
326. I. M. Barclay, J. A. V. Butler. Trans. Faraday Soc., 34, 1445 (1938).
327. R. P. Bell. Trans. Faraday Soc., 35, 324 (1939).
328. H. F. Frank, M. W. Evans. J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
329. H. L. Clever, J. H. Saylor, P. M. Gross. J. Phys. Chem., 62, 89 (1958).

330. Р. М. Флид, Ю. Ф. Голынец. Изв. вузов, химия и химич. технол., 2, 173 (1959).
331. Й. Суда. Bull. Text. Res. Inst., N 59, 39 (1962).
332. К. С. Краснов, К. Б. Яцимирский, Ф. Д. Каширина. Радио-химия, 4, 148 (1962).
333. В. И. Малкин, Б. М. Могутнов. Докл. АН СССР, 161, 1127 (1961).
334. R. West, D. L. Powell, L. S. Whatley, M. K. T. Lee, P. v. R. Schleyer. J. Am. Chem. Soc., 84, 3221 (1962).
335. В. Е. Мионов, В. А. Назаров. Ж. неорг. химии, 8, 1857 (1963).
336. J. E. Leffler. J. Organ. Chem., 20, 1202 (1955).
337. О. Ехнер. Collect. Czechosl. Chem. Communic., 29, 1094 (1964).
338. Я. К. Сыркин, М. А. Губарева. Докл. АН СССР, 23, 1685 (1939).
339. F. H. Constable. Proc. Roy. Soc., A108, 355 (1926).
340. Grimm, Schwanberger. Reuwlion Intern. Chim. Phys. Paris. 1928, p. 214.
341. E. Cremer. Z. phys. Chem., A144, 231 (1929).
342. E. Cremer, G.-N. Schwab. Z. phys. Chem., A144, 243 (1929).
343. G.-M. Schwab. Z. phys. Chem., B5, 406 (1929).
344. S. Roginsky, L. Rosenkewitsch. Z. phys. Chem., B10, 47 (1930); С. З. Рогинский, Л. В. Розенкевич. Ж. физ. химии, 1, 293 (1931).
345. Е. И. Гапон. Ж. физ. химии, 2, 253 (1931).
346. J. K. Surkyn. Z. anorg. allg. Chem., 199, 28 (1931).
347. W. A. Holzschmidt. Z. anorg. allg. Chem., 200, 82 (1931).
348. С. З. Рогинский. Усп. физ. наук, 2, 805 (1931).
349. А. А. Баландин. Z. phys. Chem., B19, 451 (1932).
350. А. А. Баландин. Ж. физ. химии, 4, 257 (1933).
351. C. K. Ingold, W. S. Nathan. J. Chem. Soc., 1936, 222.
352. C. Hinshelwood. J. Chem. Soc., 1937, 538, 858, 1573.
353. А. А. Баландин. Усп. химии, 13, 365 (1944).
354. Л. Я. Марголис, О. М. Годес. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 443.
355. Л. Я. Марголис, О. М. Годес. Докл. АН СССР, 58, 421 (1947).
356. А. Б. Шехтер, Ю. Ш. Мошковский. Докл. АН СССР, 72, 339 (1950).
357. А. А. Баландин. Докл. АН СССР, 97, 667 (1954).
358. Ф. Ф. Волькенштейн. Полупроводники как катализаторы химических реакций. (Полупроводники и их техническое применение, вып. 18.) Л., 1956.
359. Е. Крамер. В сб.: Катализ. Электронные явления. М., ИЛ, 1958, стр. 86.
360. С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
361. Ф. Ф. Волькенштейн. Ж. физ. химии, 25, 1214 (1951).
362. E. Cremer. Z. Elektrochem., 56, 439 (1952).
363. E. Malinari, G. Pagliano. J. Am. Chem. Soc., 75, 5233 (1953).
364. А. А. Баландин. Ж. физ. химии, 31, 745 (1957).
365. Н. Н. Лебедев. Ж. общ. химии, 27, 2460 (1957).
366. Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1298.
367. С. З. Рогинский. Докл. АН СССР, 130, 366 (1960).
368. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский. Кинетика и катализ, 1, 497 (1960).
369. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
370. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. М., Изд. МГУ, 1961.
371. А. А. Баландин. В сб.: Катализ в высшей школе, вып. 1, ч. 1. М., Изд. МГУ, 1962, стр. 5.
372. Ю. М. Жоров, Г. М. Панченков. Труды Москв. ин-та нефтехим. и газ. промышл. им. И. М. Губкина, 37, 19 (1962).
373. G. C. Bond. Catalysis by Metals. London, New York, 1962.
374. Т. А. Славохотова, А. А. Баландин, Г. И. Усова. Вестник МГУ, № 5, 22 (1962).
375. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 611.
376. Г. И. Лихтенштейн. Кинетика и катализ, 4, 35 (1963).
377. Г. И. Лихтенштейн, Б. И. Сухоруков. Ж. физ. химии, 38, 747 (1964).
378. В. Н. Никулин. Ж. физ. химии, 38, 1103 (1964).
379. О. В. Крылов, Е. А. Фокина. Кинетика и катализ, 5, 284 (1964).
380. W. V. Person. J. Am. Chem. Soc., 84, 536 (1962).
381. Б. И. Пещевецкий, В. П. Казаков. Ж. неорг. химии, 8, 250 (1963).
382. R. P. Bell. Proc. Roy. Soc., A154, 494 (1936).
383. В. С. Кузнецов. Кинетика и катализ, 5, 277 (1964).
384. P. R äetschi. Z. phys. Chem., Neue Folge, 14, 277 (1958).
385. T. G. Owe Berg. Acta chim. Scand., 7, 1313 (1953).

386. R. A. Ogg, M. Polanyi. Proc. Manchester Lit., Phil. Soc., 78, 42, 1933—1934.
387. J. Horiuti, M. Polanyi. Acta phys.-chim. URSS, 2, 505 (1935).
388. M. Evans, M. Polanyi. Trans. Faraday Soc., 31, 875 (1935).
389. M. Evans, M. Polanyi. Trans. Faraday Soc., 34, 11 (1938).
390. X. С. Багдасарьян. Ж. физ. химии, 23, 1375 (1949).
391. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский. Докл. АН СССР, 79, 993 (1951).
392. В. В. Воеводский. В сб.: Проблемы механизма органических реакций. Киев, Изд-во АН УССР, 1953, стр. 58.
393. А. П. Пурмаль. Ж. физ. химии, 30, 172 (1956).
394. Н. Д. Соколов. Усп. физ. наук, 57, 205 (1955).
395. Н. Д. Соколов. Докл. АН СССР, 112, 710 (1957).
396. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. 2. М., Изд-во АН СССР, 1958.
397. А. Е. Шилов. В кн.: Совещание по механизму гетеролитических реакций, тезисы докладов, Киев, 1960, стр. 24.
398. X. С. Багдасарьян. Кинетика и катализ, 1, 503 (1960).
399. Ю. Л. Спирин. Ж. физ. химии, 36, 1202 (1962).
400. А. А. Баландин. Усп. химии, 33, 549 (1964).
401. А. А. Баландин. Ж. общ. химии, 16, 793 (1946).
402. А. А. Баландин. Уч. зап. МГУ, орган. химия, 175, 97 (1956).
403. А. А. Баландин, А. А. Пономарев. Ж. общ. химии, 26, 1146 (1956).
404. P. M a r s. В сб.: The Mechanism of Heterogeneous Catalysis. Ed. J. H. de Boer. Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 49.
405. Си Сяу-фан, Ву Юе. Проблемы кинетики и катализа, 10, 329 (1960).
406. W. M. H. Sach tler, J. F a h r e n f o r t. Actes II Congr. Catal. Techn. Paris, 1961, p. 831.
407. Г. И. Голодец, В. А. Ройтер. Укр. хим. ж., 29, 667 (1963).
408. А. А. Толстопятова, З. Дудзик, А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 616.
409. А. А. Баландин, А. А. Пономарев. Докл. АН СССР, 100, 917 (1955).
410. А. А. Толстопятова, В. А. Наумов, А. А. Баландин. Ж. физ. химии, 38, 1622 (1964).
411. J. F a h r e n f o r t, L. L. v a n R e y e n, W. M. H. S a c h t l e r. В сб.: The Mechanism of Heterogeneous Catalysis, Ed. J. H. de Boer. Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 232.
412. А. А. Филиппов, В. И. Смирнов. Изв. вузов, цветн. металлург., № 6, 55 (1960).
413. M. V. Lister, P. Rosenblum. Canad. J. Chem., 41, 3013 (1963).
414. H. C. S. S n e t h l a g e. Z. Elektrochem., 18, 539 (1912).
415. O. C. M. D a v i s, F. M. R i x o n. J. Chem. Soc., 107, 728 (1915).
416. O. D i n r o t h. Angew. Chem., 46, 571 (1933).
417. H. S. T a y l o r. Z. Elektrochem., 20, 201 (1914).
418. J. B r ö n s t e d, K. P e d e r s e n. Z. phys. Chem., 108, 185 (1924).
419. J. B r ö n s t e d, H. D u n s. Z. phys. Chem., A117, 299 (1925).
420. J. B r ö n s t e d. Chem. Rev., 5, 231 (1928).
421. K. J. P e d e r s e n. Kgl. danske videnskabernes selskab. Mat.-fis. medd., 12, N 1, 3 (1932).
422. A. F r u m k i n. Z. phys. Chem., A160, 116 (1932).
423. G. N. B u r k h a r d t. Nature, 136, 684 (1935).
424. L. P. H a m m e t t. Chem. Rev., 17, 125 (1935).
425. M. G. E v a n s, M. P o l a n y i. Nature, 137, 530 (1936).
426. L. P. H a m m e t t, H. L. P f l u g e r. J. Am. Chem. Soc., 55, 4079 (1933).
427. G. N. B u r k h a r d t, W. G. K. F o r d, E. S i n g l e t o n. J. Chem. Soc., 1936, 17.
428. A. V. C e l i a n o, M. C e f o l a, P. S. G e n t i l e. J. Phys. Chem., 66, 1132 (1962).
429. В. А. Шербаков. Ж. структ. химии, 4, 342 (1963).
430. К. А. Гуськов, Н. Н. Лебедев. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 42, 57 (1963).
431. М. М. Смирнова, Н. Н. Лебедев. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 42, 89 (1963).
432. М. М. Смирнова, Н. Н. Лебедев. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 42, 84 (1963).
433. L. P. H a m m e t t. J. Am. Chem. Soc., 59, 96 (1937).
434. L. P. H a m m e t t. Trans. Faraday Soc., 34, 156 (1938).
435. L. H a m m e t t. Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill. N. Y., 1940.
436. Р. У. Тафт (мл.). Пространственные эффекты в органической химии. М., ИЛ, 1960, гл. XIII.
437. Y. O k a m o t o, H. C. B r o w n. J. Organ. Chem., 22, 485 (1957).
438. H. C. B r o w n, Y. O k a m o t o. J. Am. Chem. Soc., 79, 1913 (1957).
439. H. C. B r o w n, Y. O k a m o t o. J. Am. Chem. Soc., 80, 4979 (1958).

440. R. A. Robinson. В сб.: *Electrolytes*, ed. B. Pesce. Symposium Publication Division. Pergamon Press. Oxford. London, New York, Paris. 1962, p. 165.
441. H. H. Jaffé. *J. Chem. Phys.*, 20, 279 (1952).
442. H. H. Jaffé. *J. Chem. Phys.*, 20, 778 (1952).
443. H. H. Jaffé. *J. Chem. Phys.*, 20, 1554 (1952).
444. H. H. Jaffé. *J. Chem. Phys.*, 21, 415 (1953).
445. F. L. Sixma. *Rec. trav. Chim.*, 72, 673 (1953).
446. М. И. Кабачник. *Усп. химии*, 25, 137 (1956).
447. М. И. Кабачник, Т. А. Мاستрюкова, А. Э. Шипов, Т. А. Мелентьева. *Докл. АН СССР*, 124, 1061 (1959).
448. Т. А. Мастрюкова. В сб.: *Химия и применение фосфорорганических соединений*. Труды II Казанской конференции. М., 1962, стр. 57.
449. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1958, 628.
450. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель. *Докл. АН СССР*, 123, 83 (1958).
451. З. Н. Парнес, В. И. Зданович, Д. Н. Курсанов. *Докл. АН СССР*, 132, 1322 (1960).
452. Л. А. Кипранова, А. Ф. Кекашева. *Докл. АН СССР*, 154, 423 (1964).
453. М. И. Кабачник. *Докл. АН СССР*, 110, 393 (1958).
454. И. Л. Кнувянц, Б. Л. Дяткин. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1964, 923.
455. П. Зуман. Труды конференции по проблемам корреляционных уравнений в органической химии. Т. II. Тарту, 1963, стр. 3.
456. Ю. П. Китаев, Т. В. Троепольская. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1963, 454.
457. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, И. А. Шкодина, Л. А. Мельник. *Ж. общ. химии*, 34, 376 (1964).
458. L. L. Ingraham, J. Corse, G. F. Bailey, F. Stitt. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2297 (1952).
459. N. Fuson, M.-L. Josien, E. M. Sheton. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2526 (1954).
460. L. Holleck, R. Schindler. *Z. Elektrochem.*, 60, 1142 (1956).
461. C. N. R. Rao. *Chem. a. Ind.*, 1956, 666.
462. C. N. R. Rao. *Chem. a. Ind.*, 1957, 1239.
463. C. N. R. Rao. *J. Sci. a. industr. Res. (India)*, 17B, 56 (1957).
464. C. N. R. Rao, G. B. Silverman. *Current Sci. (India)*, 26, 375 (1957).
465. C. N. R. Rao. *Chem. a. Ind.*, 1958, 891.
466. A. Balansubramanian, C. N. R. Rao. *Chem. a. Ind.*, 1960, 1025.
467. D. G. O' Sullivan, R. W. Sadler. *J. Chem. Soc.*, 1957, 4144.
468. T. L. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6490 (1958).
469. T. L. Brown. *Chem. Rev.*, 58, 581 (1938).
470. M. F. A. El Sayed. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 168 (1959).
471. P. J. Krueger, H. W. Thompson. *Proc. Roy. Soc. (L.)*, A250, 22 (1959).
472. H. W. Thompson. *Spectrochim. Acta*, 16, 238 (1960).
473. L. C. Thomas. *Chem. a. Ind.*, 1961, 1913.
474. C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan. *Canad. J. Chem.*, 39, 1757 (1961).
475. В. И. Словацкий, А. А. Файнзильбер, С. С. Новиков. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 989.
476. Л. М. Литвиненко. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 1737.
477. М. Р. Ягудаяв, Ю. Н. Шейнкер. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1963, 2230.
478. В. А. Коптюг, Л. Б. Володарский, И. К. Баева. *Ж. общ. химии*, 34, 151 (1964).
479. А. В. Финкельштейн, С. В. Лукьянчук, М. А. Наукина, З. М. Кузьмина. *Ж. физ. химии*, 38, 2954 (1964).
480. А. В. Финкельштейн, В. Л. Погребная, С. В. Лукьянчук. *Ж. физ. химии*, 38, 2092 (1964).
481. G. F. Crable, G. L. Kearns. *J. Phys. Chem.*, 66, 436 (1962).
482. W. Zeil, H. Buchert. *Z. phys. Chem., Neue Folge*, 38, 47 (1963).
483. В. И. Березин. *Докл. АН СССР*, 155, 629 (1964).
484. M. St. C. Flatt. *Trans. Faraday Soc.*, 44, 767 (1948).
485. R. W. Taft, S. Ehrensen. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5352 (1959).
486. Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, В. Ф. Мионов. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1964, 928.
487. А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, В. А. Пономаренко, Г. Я. Зубова, Г. А. Разуваев. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1964, 373.
488. C. N. R. Rao. *J. Sci. Ind. Res. (India)*, 20A, 24 (1961).
489. R. W. Taft, P. S. Skell, N. C. Deno. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 9, 1958.
490. H. H. Jaffé. *Chem. Revs.*, 53, 191 (1953).
491. В. А. Пальм. *Усп. химии*, 30, 1069 (1964).
492. Труды конференции по проблемам корреляционных уравнений в органической химии. Тарту, т. I, 1962; т. II, 1963.
493. J. Koutecký, R. Zahradník, I. Arient. *Collect. Czechsl. Chem. Communic.*, 27, 2490 (1962).

494. J. Koutecký, R. Zahradník. Collect. Czechosl. Chem. Communic., 28, 2089 (1963).
495. Д. Н. Шигорин, А. П. Сколдинов, Т. С. Рябчикова. Докл. АН СССР, 149, 341 (1963).
496. W. Gordy, S. C. Stanford. J. Chem. Phys., 8, 170 (1940).
497. S. J. O'Brien. J. Am. Chem. Soc., 63, 2709 (1941).
498. S. J. O'Brien. J. Am. Chem. Soc., 64, 951 (1942).
499. S. J. O'Brien, C. V. King. J. Am. Chem. Soc., 71, 3632 (1949).
500. С. В. Горбачев, П. А. Загорец. Докл. АН СССР, 81, 625 (1951).
501. D. E. Webster. J. Chem. Soc., 1960, 5132.
502. М. Л. Хидекель, А. Н. Егорович, В. А. Пономаренко, Н. А. Задорожный, Г. А. Разуваев, А. Д. Петров. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1130.
503. H. McConnell, J. S. Hann, J. R. Platt. J. Chem. Phys., 21, 66 (1953).
504. G. Briegleb, J. Czekalla. Z. Elektrochem., 63, 6 (1959).
505. G. Briegleb, J. Czekalla. Angew. Chem., 72, 401 (1960).
506. H. Tsubomura, R. S. Milliken. J. Am. Chem. Soc., 82, 5966 (1960).
507. S. S. Mitra. Spectrochim. Acta, 17, 503 (1961).
508. R. Grajower, J. Jortner. J. Am. Chem. Soc., 85, 512 (1963).
509. J.-M. Lebas, M.-L. Josien. Bull. Soc. chim. France, N 1, 62 (1956).
510. W. H. T. Davison. J. Chem. Soc., 1951, 2456.
511. A. Pullman, B. Pullman, G. Berthier. Bull. Soc. chim. France, 17, 591 (1950).
512. Ю. Г. Бородько, Я. К. Сыркин. Докл. АН СССР, 134, 1128 (1960).
513. C. M. Haggins, G. C. Pimentel. J. Phys. Chem., 60, 1615 (1956).
514. M.-L. Josien, N. Fuson. Bull. Soc. chim. France, 19, 389 (1952).
515. J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson. J. Am. Chem. Soc., 76, 5185 (1954).
516. L. J. Bellamy. J. Chem. Soc., 1955, 4221.
517. R. E. Kagaris. J. Am. Chem. Soc., 77, 1377 (1955).
518. E. Halpern, J. Goldenson. Report CRL642, Army Chemical Center, 1958; цит. по [522].
519. W. H. Nebergall, J. C. Prake. Final Report on Reaction of Silanes ONB Contact N 908(02), 1957; цит. по [522].
520. J. K. Wilmschurst. Canad. J. Chem., 35, 937 (1957).
521. J. K. Wilmschurst. J. Chem. Phys., 26, 426 (1957).
522. L. W. Daasch. Spectrochim. Acta, 13, 257 (1958).
523. J. K. Wilmschurst. J. Chem. Phys., 28, 733 (1958).
524. P. Borrell. Nature, 184, 1932 (1959).
525. R. West, R. H. Baney. J. Phys. Chem., 64, 822 (1960).
526. A. M. Sapse. Rev. chim. (RPR), 12, 419 (1961).
527. R. Paetzold, K. Aurich. Z. anorg. allg. Chem., 317, 156 (1962).
528. B. P. Dailey, J. N. Shoolery. J. Am. Chem. Soc., 77, 3977 (1955).
529. R. E. Glick, A. A. Bothner-By. J. Phys. Chem., 25, 362 (1956).
530. E. B. Baker. J. Chem. Phys., 26, 960 (1957).
531. P. T. Narasimhan, N. Laine, M. T. Rogers. J. Chem. Phys., 28, 1257 (1958).
532. S. Brownstein, B. C. Smith, G. Ehrlich, A. W. Laubengayer. J. Am. Chem. Soc., 81, 3826 (1959).
533. C. N. Banwell, N. Sheppard, J. J. Turner. Spectrochim. Acta, 16, 794 (1960).
534. T. Schaefer. Canad. J. Chem., 40, 1 (1962).
535. A. L. Allred, E. G. Rochow. J. Am. Chem. Soc., 79, 5361 (1957).
536. A. L. Allred, E. G. Rochow. J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 269 (1958).
537. A. L. Allred, A. L. Hensley. J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 43 (1961).
538. E. Meislinseth. Acta chim. Scand., 16, 1601 (1962).
539. В. И. Гольданский, Г. М. Городинский, С. В. Корячин, Л. А. Корытко, Л. М. Крижинский, Е. Ф. Макаров, И. П. Суздалев, В. В. Храпов. Докл. АН СССР, 147, 127 (1962).
540. Г. И. Лихтенштейн, А. Л. Бучаченко, В. И. Веденеев. Докл. АН СССР, 133, 1102 (1963).
541. W. Gordy, J. O. Thomas. J. Chem. Phys., 24, 439 (1958).
542. С. С. Бацанов, Л. И. Горогоцкая. Ж. неорг. химии, 4, 62 (1959).
543. А. Ф. Капустинский. Докл. АН СССР, 63, 663 (1949).
544. J. H. B. George. J. Am. Chem. Soc., 81, 5530 (1959).
545. D. T. Y. Chen, K. J. Laidler. Canad. J. Chem., 37, 599 (1959).
546. T. Wentink. J. Chem. Phys., 30, 105 (1959).
547. R. J. Gillespie, E. A. Robinson. Canad. J. Chem., 41, 2074 (1963).
548. О. К. Скарге, М. О. Терешкевич, Т. С. Куратова, Л. Н. Ларченко. Ж. физ. химии, 37, 839 (1963).
549. N. A. Matwiyoff, R. S. Drago. J. Chem. Phys., 38, 2583 (1963).

550. В. Ф. Быстров, А. А. Неймышева, А. У. Степанянц, И. Л. Кнуляниц. Докл. АН СССР, 156, 637 (1964).
551. Б. А. Арбузов. Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 447 (1962).
552. T. W. Richards. Z. phys. Chem., 42, 129 (1903).
553. M. Richardson, F. G. Soper. J. Chem. Soc., 1929, 1837.
554. Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков, А. М. Розен. Докл. АН СССР, 128, 295 (1959).
555. O. Schütz, F. Ephraim. Helv. Chim. Acta, 9, 920 (1921).
556. М. М. Самыгин. Ж. физ. химии, 9, 929, 938 (1937).
557. Б. М. Мицюк, З. З. Высоцкий, М. В. Поляков. Докл. АН СССР, 155, 1464 (1964).
558. E. G. Williams, C. N. Hinshelwood. J. Chem. Soc., 1934, 1079.
559. Э. А. Мельвин-Хьюз. Физическая химия, кн. II, М., ИЛ, 1962, стр. 1108.
560. Такэмото. Кагаку, 25, 585 (1954); РЖХим, № 10, 33624 (1957).
561. И. П. Горелов, В. В. Серебренников. Ж. неорг. химии, 4, 1428 (1959); 5, 2824 (1961); Ж. физ. химии, 35, 2075 (1962).
562. D. M. Himmelblau. J. Phys. Chem., 63, 1803 (1959).
563. K. Higaуama. J. Inst. polytechn. Osaka city Univ., 4, sec. C, Chem., 70, 1953.
564. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, А. М. Трубицын. Докл. АН СССР, 100, 1065 (1955).
565. А. А. Воробьев, А. Ф. Калганов. Ж. физ. химии, 29, 1942 (1955).
566. С. С. Бацанов, Л. И. Горогацкая. Изв. вузов, химия и химич. технol., 2, 858 (1959).
567. Ф. Ф. Волькенштейн. Ж. физ. химии, 24, 1068 (1950).
568. A. G. Gobbie, A. G. Maddock. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 94 (1958).
569. T. S. Moss. Photoconductivity in the Elements. London, 1952.
570. H. B. Briggs, R. F. Cummings, H. J. Hrostowsky, M. Tannenbaum. Phys. Rev., 93, 912 (1954).
571. S. Ibuki, S. Yoshimatsu. J. Phys. Soc. Japan, 10, 549 (1955).
572. W. F. Wynne-Jones. Proc. Roy. Soc., A140, 440 (1933).
573. Н. Н. Лебедев. В кн.: Катализ в высшей школе, вып. 1, ч. 1. М., Изд-во МГУ, 1962, стр. 429.
574. M. Matyas. Czechosl. J. Phys., 12, 838 (1962).
575. А. А. Воробьев. Докл. АН СССР, 112, 53 (1957).
576. W. A. Waters. Phil. Mag., 8, 436 (1929).
577. Н. Е. Хомутов. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 38, 108 (1962).
578. R. Juza, K. Bär. Z. anorg. allg. Chem., 283, 230 (1956).
579. Коул (C. F. Cole). Труды Ин-та радиоинженеров, N 8, 1902 (1962).
580. W. D. Robertson. J. Chem. Phys., 18, 1365 (1950).
581. H. Wiessner. Z. Elektrochem., 62, 445 (1958).
582. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии, 24, 1201 (1950).
583. A. Carrington, D. Schonland, M. C. R. Symons. J. Chem. Soc., 1957, 659.
584. Ю. И. Харитонов. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1953.
585. И. Н. Плаксин, В. И. Солнышкин. Докл. АН СССР, 144, 186 (1962).
586. G. Glockler. J. Phys. Chem., 61, 31 (1957).
587. G. Glockler. J. Phys. Chem., 63, 828 (1959).
588. А. А. Баландин, П. Тетени. В сб.: Проблемы кинетики и катализа, 10, 339 (1960).
589. А. А. Баландин, П. Тетени. Докл. АН СССР, 132, 577 (1960).
590. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин. Докл. АН СССР, 138, 1365 (1961).
- 590а. Г. В. Быков. Электронные заряды связей в органических соединениях. М., Изд-во АН СССР, 1960.
591. П. Г. Маслов. Докл. АН СССР, 71, 867 (1950).
592. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 25, 814 (1951).
593. П. Г. Маслов. Ж. эксперимент. теорет. физики, 22, 729 (1952).
594. Г. В. Быков. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 827.
595. O. Kubaschewski, G. Neumerg. Trans. Faraday Soc., 56, 473 (1960).
596. W. W. Hunt, R. F. Huffman. J. Chem. Soc., 31, 266 (1959).
597. Ф. М. Шемякин. Труды Моск. мед. ин-та им. И. М. Сеченова, 17, 84 (1962).
598. E. A. Roninson. Canad. J. Chem., 41, 3021 (1963).
599. R. P. Smith. J. Phys. Soc., 60, 1318 (1956).
600. А. В. Иогансен, Г. Д. Литовченко. Докл. АН СССР, 153, 1367 (1963).
601. J. J. Fox, A. E. Martin. J. Chem. Soc., 1939, 884.
602. C. H. L. Goodman. J. Electronics, 1, 115 (1955).
603. T. S. Moss. Photoconductivity of the Elements. London, Butterworth, 1952.
604. W. M. Latimer, R. M. Buffington. J. Am. Chem. Soc., 48, 2297 (1926).
605. А. Ф. Капустинский. Ж. физ. химии, 15, 1055 (1941).
606. К. С. Краснов. Ж. неорг. химии, 3, 1993 (1958).
607. J. T. Kendall. Phil. Mag., 45, 361 (1954).

608. G. A. Wolff, L. Toman, N. J. Field, J. C. Clark. Heibleiter und Phosphore, Ed. M. Schön, H. Walker. Braunschweig, 1958, S. 463.
609. Y. P. Varshni. J. Phys. Chem., 28, 1081 (1958).
610. N. Sclar. J. Appl. Phys., 33, 2999 (1962).
611. L. Pauling. J. Phys. Chem., 58, 662 (1954).
612. T. Miyanishi. J. Phys. Soc. Japan, 12, 308 (1957).
613. O. J. Kleppa. J. Phys. Soc., 66, 1668 (1962).
614. Н. Е. Хомутов. В сб. Научно-техническая конференция МХТИ им. Д. И. Менделеева. Тезисы докладов, 1964, стр. 16.
615. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии (в печати).
616. А. М. Шкодин. Изв. вузов, химия и химич. технол., 3, 36 (1960).
617. А. М. Шкодин. Ж. физ. химии, 34, 1625 (1960).
618. A. I. Brodsky. Z. phys. Chem., 121, 96 (1926).
619. А. И. Бродский. Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, ч. физ., 61, 535 (1929).
620. Н. А. Измаилов. Ж. физ. химии, 23, 647 (1949).
621. Я. И. Турьян. Докл. АН СССР, 102, 295 (1955).
622. Я. И. Турьян. Ж. неорг. химии, 1, 2337 (1956).
623. Я. И. Турьян, Н. Г. Чеботарь. Ж. неорг. химии, 1, 599 (1959).
624. Я. И. Турьян, Р. Я. Штипельштейн. Ж. неорг. химии, 4, 808 (1959).
625. Я. И. Турьян. Ж. неорг. химии, 4, 813 (1959).
626. Я. И. Турьян, Н. И. Бондаренко. Ж. неорг. химии, 4, 1070 (1959).
627. Я. И. Турьян, Б. П. Жантелай. Ж. неорг. химии, 5, 1749 (1960).
628. Я. И. Турьян, Ю. С. Милявский. Ж. неорг. химии, 5, 2243 (1960).
629. О. И. Хацияновский, О. К. Кудра. Изв. вузов, химия и химич. технол., № 1, 43 (1958).
630. О. И. Хацияновский, О. К. Кудра. Изв. вузов, химия и химич. технол., № 2, 36 (1958).
631. Ю. А. Павлов. Труды Моск. ин-та стали, 39, 16 (1960).
632. C. H. L. Doodman. Proc. Roy. Soc., 67, 258 (1954).
633. Д. П. Белоцкий. В сб.: Вопросы металлургии и физики полупроводников. — Полупроводниковые соединения и твердые сплавы. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 18.
634. G. C. A. Schuit, L. L. van Reyeu, W. M. H. Sachtle. Actes II Congress Intern. Catalysis Technol., Paris, 1961, p. 893; цит. по [400].
635. А. А. Воробьев. Изв. Томск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 95, 92 (1958).
636. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская. Ж. физ. химии, 28, 1210 (1954).
637. В. В. Демченко. Ж. физ. химии, 36, 1037 (1962).
638. В. К. Семенченко. В кн.: Современные проблемы физической химии и химической технологии. Сборник I. М., Изд-во ВХО им. Д. И. Менделеева, 1938, стр. 3.
639. K. Krishnamurti, W. F. Mizza. Naturwiss., 47, 493 (1960).
640. E. Herlinger. Z. Kristallogr., 80, 465 (1931).
641. D. B. Macleod. Trans. Faraday Soc., 31, 746 (1935).
642. P. B. Rawlewski. Kosmos (Lwow), 6, 498 (1881).
643. К. Б. Яцимирский, Г. А. Карачева. Изв. вузов, химия и химич. технол., № 5, 13 (1958).
644. A. Massole. Nature, 163, 178 (1949).
645. В. А. Тулунов. Ж. физ. химии, 31, 925 (1957).
646. M. B. King, R. F. Strickland-Constable. Nature, 178, 276 (1956).
647. М. Г. Рамазанзаде. Труды Азерб. индустр. ин-та им. М. Азизбекова, 119 (1954).
648. M. Lémegeay. Compt. rend., 131, 1291 (1900).
649. К. А. Путилов, В. В. Тарасов. В сб.: Молекулярные силы и их электрическая природа. Под ред. Б. В. Ильина. М., ГИЗ, 1929, стр. 254.
650. Н. Лемке. Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, 37, 1134 (1905).
651. И. И. Иоффе, З. И. Ежкова, А. Г. Любарский. Докл. АН СССР, 154, 903 (1964).
652. E. Grüneisen. Ann. Phys., 26, 393 (1908).
653. И. И. Стрелков. Труды Харьковск. химико-технол. ин-та им. С. М. Кирова, 3, 187 (1941).
654. И. И. Стрелков. Труды Харьковск. политехн. ин-та им. В. И. Ленина, сер. хим.-технол., 1, 37 (1952).
655. И. И. Стрелков. Труды Харьковск. политехн. ин-та им. В. И. Ленина, 4, 31 (1954).
656. А. Е. Луцкий, Г. Л. Юхновский, В. А. Ганенко. Ж. физ. химии, 29, 205 (1955).
657. А. С. Предводителев. В сб.: Применение ультразвука к исследованию вещества. Вып. 7, М. 1958, стр. 27.
658. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1243.
659. F. Trouton. Phil. Mag., 18, 54 (1884).
660. R. Lorentz. Ramerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig, 1922, S. 28.

661. С. М. Guldberg. Z. phys. Chem., 5, 374 (1890).
662. Д. А. Поспехов. Труды Одесск. с.-х. ин-та, 16, 177 (1959).
663. R. Lorentz. Z. anorg. allg. Chem., 94, 246 (1916).
664. А. В. Воронель. Ж. физ. химии, 29, 392 (1955).
665. С. Д. Герцрикен. Доповіді АН УРСР, № 1, 54 (1954).
666. С. Д. Герцрикен. Доповіді АН УРСР, № 1, 72 (1956).
667. С. Д. Герцрикен. Наук. зап. Київск. ун-та, 15, № 5, 107 (1956).
668. С. Д. Герцрикен. В сб.: Первое Республиканское совещание по физической химии. Тезисы докладов. Киев. Изд-во АН УССР, 1954, стр. 25.
669. R. A. Oriani. J. Chem. Phys., 18, 575 (1950).
670. N. R. Mukherjee. J. Appl. Phys., 22, 1215 (1956).
671. В. Н. Еременко. Укр. хим. ж., 28, 427 (1962).
672. В. И. Рыков, Г. С. Яковлева. Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 63, 41 (1963).
673. В. И. Рыков. Труды по физике полупроводников, 1, 142 (1962).
674. N. H. Nachtrieb, J. A. Weil, E. Catalano, A. W. Lawson. J. Chem. Soc., 20, 1189 (1952).
675. J. A. M. van Liempt. Z. Phys., 96, 534 (1935).
676. K. Billig. Ber., 76, 300 (1943).
677. W. Herz. Z. anorg. allg. Chem., 159, 316 (1927).
678. S. Sugden. The Parachor and Valency. London, 1930, p. 31.
679. Э. А. Мельвин-Хьюз. Физическая химия, кн. II. М., ИЛ, 1962, стр. 666.
680. R. Gopal. J. Indian Chem. Soc., 30, 55 (1953).
681. R. Gopal. Z. anorg. allg. Chem., 278, 42 (1955).
682. R. Gopal. Z. anorg. allg. Chem., 279, 229 (1955).
683. R. Gopal. Z. anorg. allg. Chem., 281, 217 (1955).
684. Л. И. Кришталик. Ж. физ. химии, 31, 2403 (1957).
685. А. А. Баландин. Докл. АН СССР, 43, 273 (1953).
686. K. H. Meyer. Ber., 45, 2843 (1912).
687. K. H. Meyer. Ber., 47, 826 (1914).
688. Н. А. Вальяшко, Ю. С. Розум. Ж. общ. химии, 18, 710 (1948).
689. Н. Е. Хомутов. Ж. физ. химии, 36, 2721 (1962).
690. Л. Г. Феоктистов, С. И. Жданов. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 45.
691. С. Putilov. Z. Physik, 76, 814 (1932).
692. M. W. Zemansky. Heat and Thermodynamics. New York, Toronto, London, McGraw-Hill Book Co., 4 ed., 1957, p. 327.
693. C. A. Buchler. J. Phys. Chem., 42, 1207 (1938).
694. В. В. Щекин. Труды Ин-та нефти АН СССР, 1, 295 (1950).
- 694a. W. Herz. Z. Elektrochem., 36, 99 (1930).
695. C. C. Price. Chem. Rev., 29, 37 (1941).
696. V. Gold, D. P. Satschall. J. Chem. Soc., 1956, 2743.
697. L. Kuča. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 27, 2490 (1962).
698. R. F. Marschner, J. B. Beverly. J. Chem. Educ., 33, 604 (1956).
699. A. L. Ward, S. S. Kurtz. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 559 (1938).
700. З. В. Звонкова. Труды НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2, 97 (1959).
701. H. Steiner, H. R. Watson. Disc. Faraday Soc., 2, 88 (1947).
702. C. A. Coulson. J. Chem. Soc., 1955, 1935.
703. В. П. Васильев, Е. К. Золотарев, А. Ф. Капустинский, К. П. Мищенко, Е. А. Подгорный, К. Б. Яцимирский. Ж. физ. химии, 34, 1763 (1960).
704. M. M. Davis, H. B. Hetzer. J. Res. Natl. Bur. Standards, A65, 209 (1961).
705. C.-R. Guérillot. Compt. rend., 242, 2565 (1956).
706. В. Я. Курбатов. Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, ч. хим., 40, 813 (1908).
707. L. H. Thomas. J. Chem. Soc., 1949, 3411.
708. Y. P. Varshni. J. Chem. Soc., 21, 2235 (1953).
709. S. T. Bowden. Nature, 174, 613 (1954).
710. H. P. Meissner, E. M. Redding. Ind. Eng. Chem., 34, 521 (1942).
711. L. Williams, P. Murrey. Metallurgia, 49, 210 (1954).
712. W. Ruppel, A. Rose, H. J. Gerritsen. Helv. Phys. Acta, 30, 238 (1957).
713. R. M. Badger, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 5, 839 (1937).
714. Г. В. Быков. Ж. общ. химии, 28, 584 (1958).
715. J. Jortner, U. Sokolov. J. Phys. Chem., 65, 1633 (1961).
716. S. H. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schiller, F. A. Matson. J. Am. Chem. Soc., 75, 2900 (1953).
717. W. S. Nathan, H. B. Watson. J. Chem. Soc., 1933, 890.
718. W. S. Nathan, H. B. Watson. J. Chem. Soc., 1933, 1248.
719. D. P. Evans, V. G. Morgan, H. B. Watson. J. Chem. Soc., 1935, 1174.
720. Е. Ф. Пичугин. Изв. вузов, физика, № 6, 77 (1962).
721. А. В. Фрост. В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. М. Д. Тиличеева, вып. 2, гл. VIII. М., Гостоптехиздат, 1947.

722. G. B. Kistiakowsky, W. W. Rice. J. Chem. Phys., 8, 610 (1940).
723. F. van Hecke. Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Sér. 1, 69, N 1, 11 (1955).
724. Я. М. Паушкин. Ж. общ. химии, 6, 1133 (1936).
725. V. Desreux. Bull. Soc. chim. Belg. 44, 249 (1935).
726. P. Walden. Z. phys. Chem., 66, 385 (1909).
727. J. C. McGowan. Rec. trav. chim., 76, 155 (1957).
728. Н. С. Спиро. Труды Всес. научно-исслед. ин-та галургии, 21, 262 (1949).
729. G. R. Somaiajulu. Ind. J. Phys., 30, 258 (1956).
730. C. D. F. Eerbeek. Rec. trav. chim., 72, 5 (1953).
731. M. Davies, A. H. Jones. Trans. Faraday Soc., 55, 1329 (1959).
732. В. М. Татевский. Ж. физ. химии, 32, 1168 (1958).
733. С. А. Кутюлин. Ж. физ. химии, 38, 1269 (1964).

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ОДНОГО СВОЙСТВА В РЯДУ ВЕЩЕСТВ ПРИ ДВУХ ЗНАЧЕНИЯХ ПАРАМЕТРА УСЛОВИЙ

Третьему методу сравнительного расчета отвечает следующее соотношение

$$G_{П_2} = A_2 G_{П_1} + B_3, \quad (III, 1)$$

в котором в обычных или функциональных шкалах сопоставляются значения данного свойства G в ряду сходных веществ при двух значениях $П_1$ и $П_2$ переменного параметра $П$ (температуры, давления, концентрации и т. д.) [1—3]. В дальнейшем $П$ будем называть *параметром условий*. Если допустить, что двухпараметрическое уравнение (I, 4) справедливо как при $П_1$, так и при $П_2$, то из уравнений

$$G_{П_1} = a_{П_1} + b_{П_1} \varphi(g) \quad (III, 2)$$

и

$$G_{П_2} = a_{П_2} + b_{П_2} \varphi(g) \quad (III, 3)$$

следует, что

$$G_{П_2} = \frac{b_{П_2}}{b_{П_1}} G_{П_1} + a_{П_2} - \frac{a_{П_1} b_{П_2}}{b_{П_1}}, \quad (III, 4)$$

или (III, 1).

Соотношение (III, 1) при прочих равных условиях тем точнее воспроизводит опытные данные, чем ближе друг к другу значения параметра условий $П_1$ и $П_2$, причем если между $П_1$ и $П_2$ происходит фазовое превращение, то это может вызвать искажение хода G в ряду рассматриваемых веществ, что приведет к утрате точности (III, 1). Очевидно, в общем случае A_2 будет тем значительнее отличаться от единицы, чем больше $П_2$ будет отличаться от $П_1$.

Ниже приводятся некоторые примеры соотношения (III, 1) для различных веществ и систем¹.

Примерами (III, 1) для макросвойств для случаев, когда параметром условий является температура, служат следующие. Диэлектрическая проницаемость n -, m - и o -ксилолов при 20 и 30°C (по данным [5]); изобарная теплоемкость $C_{H_4-m}F_m$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) при 600 и 800° K [6]; вязкость C_6H_5X ($X = F, Cl, Br, J$) при 20 и 40°C [7]; показатель преломления n -алканов C_nH_{2n+2} ($n = 6, 7, 8$) при 40 и 80°C [8]; стандартная энтропия $S_{4-m}F_m$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) при 400 и 700° K [5], функция $-\frac{Z^{\circ}_T - H^{\circ}_T}{T}$ для He, Ne, Ar, Kr при 298 и 500° K [9]; скорость звука n -алкилацетиленов

¹ Большинство этих примеров описано в [4].

($n = 6, 7, 8, 10, 12$) при 20 и 30°C [10]; энтальпия TiCl_m ($m = 2, 3, 4$) при 500 и 1000°K [11]. На рис. 105—107 применение соотношения (III,1) к макросвойствам показано на трех примерах.

Относительное уменьшение объема при сжатии Li, Na, K, Rb и Cs при $P = 4000$ и 8000 атм [12] может служить примером применения (III,1)

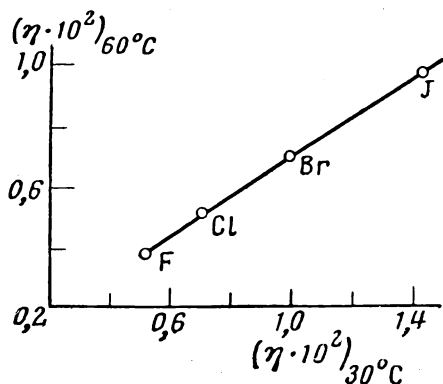


Рис. 105. Взаимосвязь между вязкостью галогенпроизводных бензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ при 30 и 60° C [7]

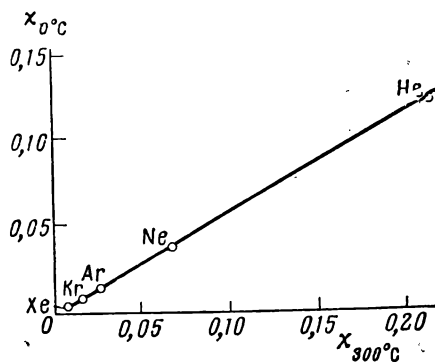


Рис. 106. Взаимосвязь между коэффициентом теплопроводности χ инертных газов при 300 и 0° C [19]

к макросвойствам веществ, когда параметром условий является давление.

В применении к микросвойствам иллюстрацией (III, 1) служит связь межатомных расстояний для нафталина при 20 и — 195°С [13] (см. рис. 108).

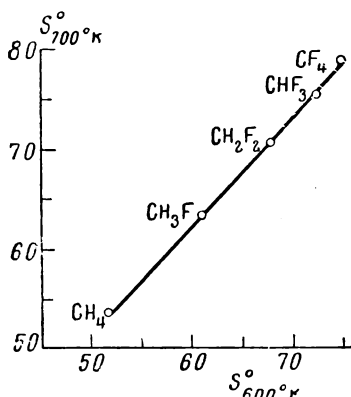


Рис. 107. Взаимосвязь между стандартными энтропиями S_{298}° (э. е.) $\text{CH}_{4-m}\text{F}_m$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) при 600 и 700° K [8]

Для растворов применение третьего метода сравнительного расчета возможно при переменных температуре и концентрации (примеры, когда $\Pi = P$, трудно привести из-за отсутствия соответствующих опытных данных). Иллюстрацией для случая растворов, когда $\Pi = t$, могут служить кажущийся объем ионов X^- ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$) в водном растворе при 40 и 50°С [14] и эквивалентная электропроводность водных двухнормальных растворов MeCl ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) при 100 и 150°С [15]. Примером (III, 1) для случая, когда $\Pi = c$ (концентрация), являются: коэффициенты теплопроводности водных растворов MeCl ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) при $m = 1,5$ и 2,0 [16], коэффициенты активности при 25°С $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) при $m = 1,0$ и 1,4 [17] и электропро-

водность при 25°С водных растворов MeCl_2 ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) при концентрациях 0,02 и 0,05 экв/л [18]. Пример применения третьего метода сравнительного расчета для растворов приведен на рис. 109.

Примером применения (III, 1) для фазовых равновесий в однокомпонентных системах служат при $\Pi = t$ поверхностное натяжение $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) при 20 и 100°С [6] и теплота парообразования MeJ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) при 0 и 800°K; при $\Pi = P$ — температуры плавления CH_4 , Kr и Xe при 970 и 2692 атм [20] (см. рис. 110) и температуры кипения n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$) при 10 и 100 мм рт. ст. [21]

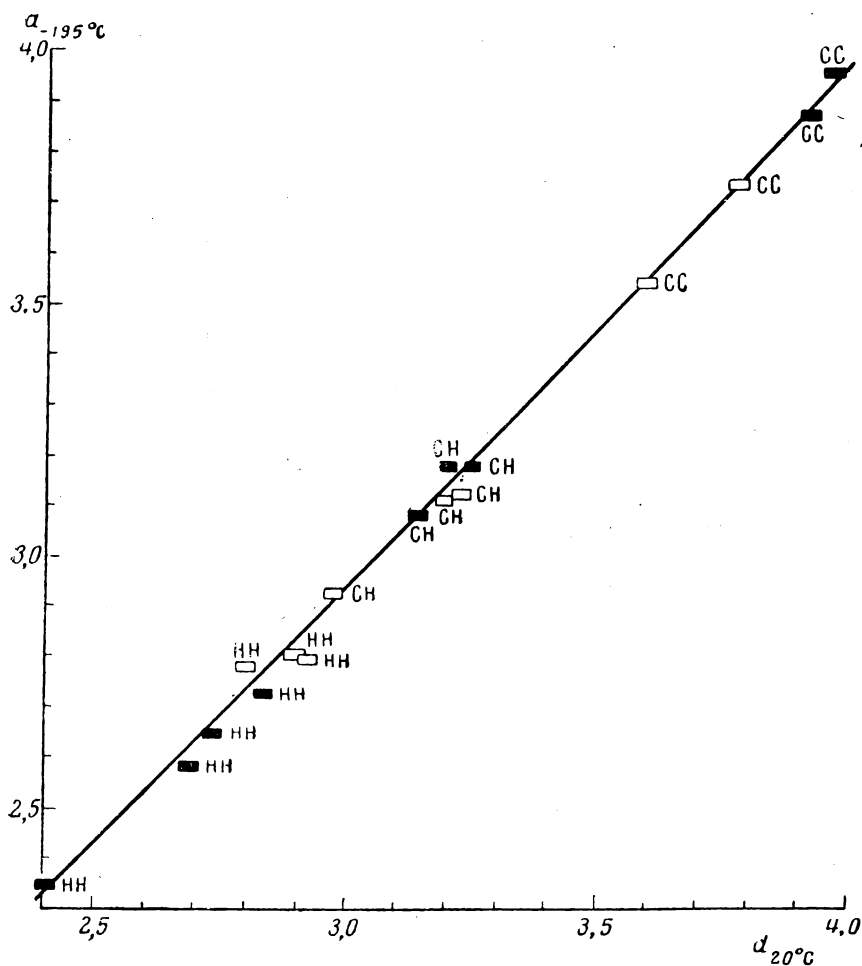


Рис. 108. Взаимосвязь межэтомных расстояний d в молекуле нафталина при температуре 20 и -195°C [13]

□ — в слое; ■ — между слоями

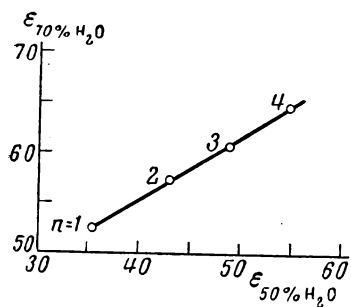


Рис. 109. Взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью ϵ 50%-ного и 70%-ного водных растворов n -спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

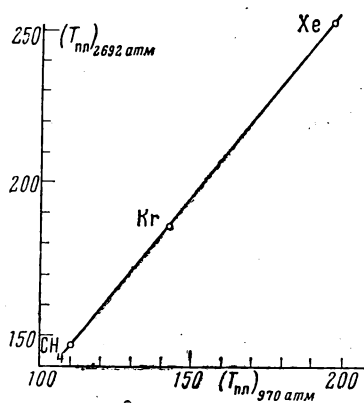


Рис. 110. Взаимосвязь между температурой плавления T ($^\circ\text{K}$) метана, криптона и ксенона при давлениях 970 и 2692 атм [20]

(см. рис. 111). Фазовое равновесие в растворах может быть представлено при $\Pi = c$ понижением температуры отвердевания раствора изоспиртов $C_nH_{2n+2}OH$ ($n = 3, 4, 5$) в парадихлорбензоле при $N = 0,5$ и $0,6$ [22] (рис. 112).

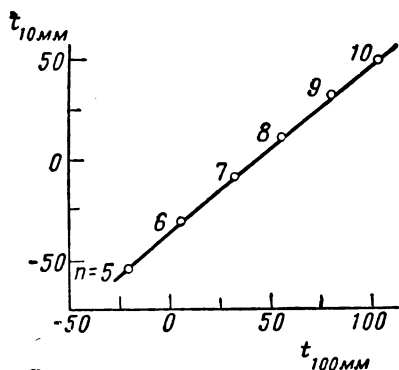


Рис. 111. Взаимосвязь между температурой кипения t (°C) 2-метилалканов C_nH_{2n+2} при давлении 100 и 10 мм рт. ст. [21]

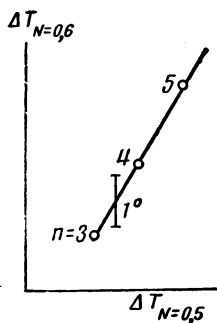


Рис. 112. Взаимосвязь между понижениями температуры отвердевания раствора парадихлорбензола в спиртах изо- $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 3, 4, 5$) при молярной доле $N = 0,5$ и $0,6$ [22]

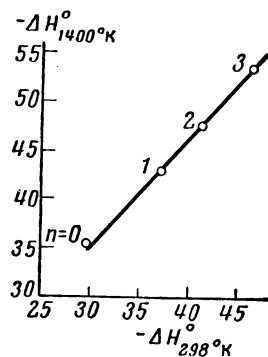


Рис. 113. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) n -алкилциклогексанов $C_nH_{2n+1}C_6H_{11}$ при 298 и $1400^\circ K$ [21]

Химические изменения могут быть проиллюстрированы следующими примерами: для $\Pi = T$ — стандартные теплоты и изобарные потенциалы образования n -алканов ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$) при 300 и $1000^\circ K$ [21] (см. также

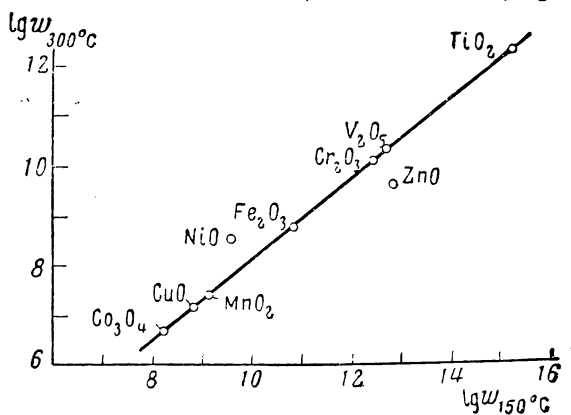


Рис. 114. Взаимосвязь между каталитической активностью $\lg w$ (w — моль H_2 /час·см²) окислов металлов IV периода в отношении реакции окисления водорода при 150 и $300^\circ C$ [23]

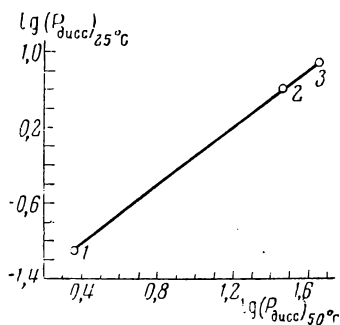


Рис. 115. Взаимосвязь между давлением диссоциации кристаллогидратов $CuSO_4 \cdot nH_2O$ при 20 и $50^\circ C$ [7]

1 — $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$; 2 — $CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$; 3 — $CuSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CuSO_4 + H_2O$

рис. 113); каталитическая активность окислов металлов IV периода в отношении реакции окисления водорода при 150 и $300^\circ C$ [23] (рис. 114); для $\Pi = c$ — электродвижущая сила в системе расплавленных солей

$\text{Pb/PbCl}_2 + \text{MeCl/Cl}_2$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb}$) при 550°K и $N_{\text{PbCl}_2} = 0,6$ и $0,7$ [24].

К этим примерам можно было бы присоединить и другие, в частности, объем выделившегося водорода при разложении водой амальгам щелочных металлов за время 14 и 18 мин. [25]; теплоту адсорбции активированным углем CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) при 0°C и общем количестве адсорбента, приведенном к нормальным температуре и давлению, равным 90 и $120 \text{ см}^3/\text{г}$ адсорбата [7].

Одному из указанных примеров соответствует уравнение

$$\eta_{40^\circ} = 0,72\eta_{20^\circ} + 0,00043, \quad (\text{III},5)$$

которое для ряда $\text{C}_6\text{H}_5\text{F} - \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} - \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ воспроизводит опытные данные [7] с погрешностью в пределах неточности эксперимента (на рис. 105 в том же ряду веществ значения вязкости были сопоставлены при 30 и 60°C).

Как видно из приведенных примеров соотношения (III, 1), здесь, так же как и в первом и втором методах сравнительного расчета, первые члены ряда несколько выпадают из общей зависимости (He — на рис. 106, CH_4 и CF_4 — на рис. 107, циклогексан — на рис. 113). То, что метан оказывается на одной прямой с инертными газами (рис. 110), объясняется тем, что он подобен им по межмолекулярным связям, которые и определяют температуру плавления.

Если зависимость свойства вещества или характеристики процесса имеет вид

$$\lg G = a + bg, \quad (\text{III},6)$$

соотношение (III,1) будет справедливо в логарифмических шкалах. Это относится, в частности, к давлению насыщенного пара, растворимости и к константе химического равновесия. Действительно, для этих величин можно воспользоваться уравнением

$$\lg G = -\frac{Q}{4,575T} + \text{const}, \quad (\text{III},7)$$

в котором Q — соответственно теплота парообразования, теплота растворения или теплота реакции. Рис. 115 иллюстрирует это на примере диссоциации кристаллогидратов. Другим примером могут служить данные по растворимости инертных газов при разных температурах, найденные в [26].

В тех случаях, когда в (I, 4) $\varphi(g) = g$, т. е. свойство G или характеристика процесса аддитивны, на прямой, отвечающей соотношению (III, 1), точки будут располагаться на одинаковом расстоянии (при условии, что молекулярный вес каждого последующего члена ряда больше, чем предыдущего на одну и ту же величину). Эту особенность мы, несомненно, обнаружили бы, если бы, например, смогли проследить прямую рис. 113 для высших членов ряда n -алкилциклогексанов.

Если немонотонность значения данного свойства сохраняется при двух достаточно близких значениях параметра условий (см., например, данные по плотности изомеров n -додеканола [27]), то можно предположить, что будет справедливо соотношение (III, 1).

Говоря о рамках применения третьего метода сравнительного расчета, не следует забывать, что он не распространяется на ряд свойств, значения которых можно сопоставить с помощью первого и второго метода сравнительного расчета. К ним относятся свойства, которые не могут иметь больше одного значения (например, критические параметры, ионизационные потенциалы, химические постоянные и т. д.). Следует также иметь в виду, что ограниченность применения (III, 1) обусловлена и тем, что многие свойства известны при одном значении Π (например, если $\Pi = P$, то при $P = 1 \text{ атм.}$).

Общим для первого, второго и третьего методов сравнительного расчета является то, что в основу каждого из них взят ряд различных веществ; поэтому каждому из этих методов соответствует прямая, характер расположения точек на которой определяется природой веществ ряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 938 (1955).
2. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1328 (1955).
3. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 1104 (1956).
4. М. Х. Карапетьянц. Докт. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957.
5. A. P. Altschuller. J. Phys. Chem., 58, 392 (1954).
6. А. С. Свердлин, И. Н. Годнев. Ж. физ. химии, 27, 1580 (1953).
7. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин.
8. А. Н. Никитина, В. М. Сафонова. Ж. физ. химии, 29, 356 (1955).
9. T. J. Katz, J. L. Margrave. J. Chem. Phys., 23, 983 (1955).
10. Б. Б. Кудрявцев. Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1952.
11. K. K. Kelley, A. D. Mah. Metallurgical Thermochemistry of Titanium, Bur. of Mines Rept. of Investigation. 5490, Washington, 1959, 48 pp.
12. C. A. Swenson. Phys. Rev., 99, 423 (1955).
13. В. М. Кожин, А. И. Китайгородский. Ж. физ. химии, 29, 1897 (1955).
14. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 25, 814 (1951).
15. И. М. Роднянский, И. С. Галинкер. Докл. АН СССР, 105, 115 (1955).
16. И. И. Рузавин. Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1954.
17. R. A. Robinson, C. K. Linp, K. P. Ang. J. Am. Chem. Soc., 75, 5130 (1953).
18. Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ (1952).
19. Л. С. Зайцева. Автореф. канд. диссерт., М., 1956.
20. J. C. Stryland, J. E. Crawford, M. A. Mastoor. Canad. J. Phys. 38, 1546 (1960).
21. Selected values of physical and thermodynamical properties of hydrocarbons and related compounds, by F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel. Pittsboergh, Carnegie Press, 1953.
22. И. И. Стрелков. Труды ХТИ им. В. И. Ленина, серия хим.-технол., № 1, 37 (1952).
23. Г. К. Боресков. В сб.: Проблемы физической химии, вып. 1. Труды Физхим. ин-та им. Л. Я. Карпова, М., Госхимиздат, 1958, стр. 101.
24. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко. Ж. физ. химии, 28, 1987 (1954).
25. С. И. Скляренок, Б. А. Сахаров. Ж. физ. химии, 21, 97 (1947).
26. H. L. Clever, J. H. Saylor, P. M. Gross. J. Phys. Chem., 62, 89, 1958.
27. G. Geiseler, K. Quitzsch, J. Hesselbach, R. Hüttig. Z. phys. Chem., 220, 79, 1962.

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ОДНОГО СВОЙСТВА ДВУХ ВЕЩЕСТВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ПАРАМЕТРА УСЛОВИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Четвертому методу сравнительного расчета отвечает приближенное линейное соотношение

$$G_N = A_4 G_M + B_4, \quad (\text{IV}, 1)$$

в котором в простой или в функциональной шкале сопоставляются значения свойства G веществ M и N при одинаковом, но различном от точки к точке значении параметра условий Π [1—3]. Вещество M , свойства которого должны быть известны, будем называть *стандартным веществом*.

Соотношение (IV, 1) справедливо в тех случаях, когда зависимость

$$G = f(\Pi) \quad (\text{IV}, 2)$$

может быть выражена для обоих веществ двухпараметрическим уравнением:

$$G_M = a_M + b_M \varphi(\Pi) \quad (\text{IV}, 3)$$

и

$$G_N = a_N + b_N \varphi(\Pi). \quad (\text{IV}, 4)$$

Действительно, решив уравнения (IV, 3) и (IV, 4) относительно $\varphi(\Pi)$, получим

$$G_N = \frac{b_N}{b_M} G_M + a_N - a_M \frac{b_N}{b_M}, \quad (\text{IV}, 5)$$

т. е. уравнение (IV, 1), в котором

$$A_4 = \frac{b_N}{b_M} \quad (\text{IV}, 6)$$

и

$$B_4 = a_N - a_M \frac{b_N}{b_M}. \quad (\text{IV}, 7)$$

Из сказанного следует, что четвертый метод сравнительного расчета отличается от первого, второго и третьего тем, что дискретность расположения точек на прямых, отвечающих соотношению (IV, 1), может быть любой, так как она определяется набором значений Π , который вследствие непрерывности изменения этого параметра произволен. В трех предыдущих методах дискретность расположения точек на соответствующих прямых определялась значениями параметра вещества g ; они вполне определены, так как в отличие от Π параметр g в любом ряду веществ имеет ряд дискретных значений.

При оценке возможности применения четвертого метода следует учесть, что в ряде случаев интервал значений Π , в котором получаются удовлетворительные результаты, может оказаться ограниченным (например, фазовым превращением, вызывающим нарушение монотонности изменения G).

ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Можно указать на многие свойства веществ, для которых справедливость соотношения (IV,1) подкрепляется рядом примеров. К ним относятся теплоемкость, вязкость, энтропия, показатель преломления, дроссель-эффект, плотность, скорость звука, коэффициент сжимаемости,

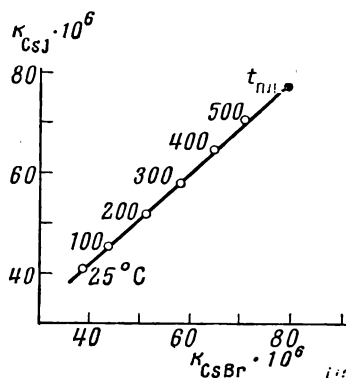


Рис. 116. Взаимосвязь между коэффициентами линейного расширения бромистого цезия и иодистого цезия при различных температурах [8]

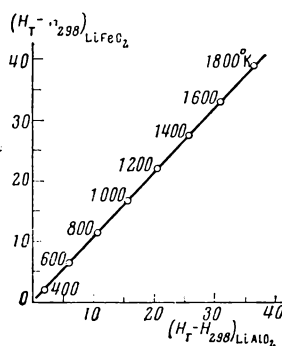


Рис. 117. Взаимосвязь между энтальпией ($H_T - H_{298}$) алюмината и феррита лития при различных температурах [13]

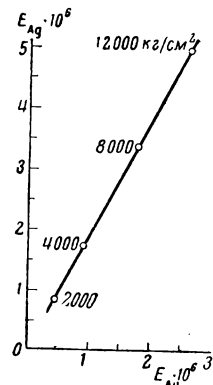


Рис. 118. Взаимосвязь между электродвижущей силой «термопары давления» золота и серебра при различных давлениях [15]

диэлектрическая проницаемость, коэффициент линейного расширения и некоторые другие [4].

Вот несколько примеров соотношения (IV, 1) для случаев, когда параметром условий является температура: коэффициенты сжимаемости жидких C_6H_5Cl и C_6H_5J при $P = 5000$ атм и 20, 40, 60 и 80°C (по данным [5]); вязкости тех же жидкостей; теплоемкости KCl и KBr при 100, 150, 200 и 298°K (см. [5]) и функции $(Z_T - H_{298})/T$ для этих же веществ при 298, 500 и 1000°K (см. [6]); стандартные энтропии CH_2F_2 и CH_3F при 298, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000°K (см. [7]); коэффициенты линейного расширения $CsBr$ и CsF при 25, 100, 200, 300, 400, 500 и 600° C (см. [8])¹; дифференциальный дроссель-эффект для $n-C_4H_{10}$ и $изо-C_4H_{10}$ при 54,4 71,1; 87,8; 104,4°C (см. [4]); показатели преломления $n-C_6H_{14}$ и $n-C_8H_{18}$ при 20, 40, 60, 80 и 100°C (см. [9] и [10]); энтальпии $(H_T - H_{298})$ $LiAlO_2$ и $LiFeO_2$ в интервале от 400 до 1800°K (см. [13]).

В работе Н. Н. Дрозина [11] четвертый метод сравнительного расчета применен для приближенного вычисления температурных изменений энтропии твердых неорганических соединений. Результаты измерения показателя преломления органических жидкостей в широком интервале температур [12] также описываются соотношением (IV,1) при $\Pi = T$.

Приведем ряд примеров (IV,1) для случаев, когда параметром условий является давление: атомные объемы Ag и Au при 2000, 4000, 8000, 12000 атм (по данным [14]); относительное уменьшение объема K и Rb при 10, 20, 50, 70, 100 тыс. кг/см² [14]; электродвижущая сила «термопары давления» Au и Ag при $P = 800, 1000$ и 2000 кг/см² [15]; диэлектрическая

¹ Интересно отметить, что в последнем примере линейность сохраняется вплоть до точек плавления обеих солей (см. рис. 116).

проницаемость $C_2H_5OC_2H_5$ и CS_2 при $30^\circ C$ и 1, 1000, 2000, 4000, 8000, 12 000 $кг/см^2$ (см. [16]).

К этим примерам, вероятно, можно присоединить взаимосвязь между скоростью распространения звука в нормальном и изомерном спиртах при высоких давлениях, найденную в работе [17].

Некоторые из этих примеров иллюстрируются рис. 116—118.

Этот перечень ограничен не столько рамками применения соотношения (IV, 1), сколько отсутствием соответствующих экспериментальных данных.

РАСТВОРЫ

Возможность применения соотношения (IV, 1) для растворов была установлена [4] на отдельных примерах для ряда свойств. В случае, когда параметром условий является температура — для эквивалентных электропроводностей двухнормальных водных растворов NaCl и KCl

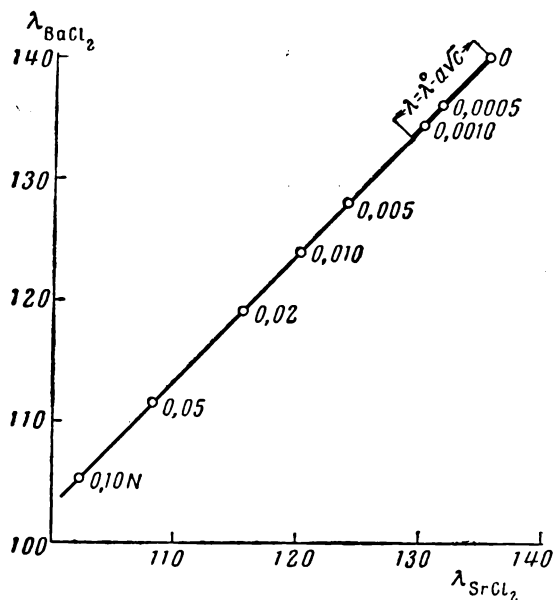


Рис. 119. Взаимосвязь между эквивалентной электропроводностью $\lambda(ом^{-1}/см^2)$ водных растворов хлористого стронция и хлористого бария при $t=25^\circ C$ и различных концентрациях [20]

Жирным контуром выделена область соблюдения закона Кольрауша

при $t = 25, 50, 100, 150$ и $200^\circ C$ (по данным [18]); в случае, когда параметром условий является концентрация — для коэффициентов теплопроводности водных растворов KCl и LiCl при $t = 25^\circ C$ и $c = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0$ и $4,0$ (см. [19]), для эквивалентной электропроводности водных растворов LiCl и LiBr при $25^\circ C$ и $c = 0,0005; 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05$ и $0,1$ экв/л (см. [20]), для скорости звука в смеси $C_2H_4(OH)_2$ и $n-C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 3$ и 4) при объемных долях $C_2H_4(OH)_2$, равных $0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ и $0,5$ (см. [21]), для средних коэффициентов активности при $t = 25^\circ C$ растворов Rb_2SO_4 и Cs_2SO_4 при $m = 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0$ и $1,4$ (см. [20]), для сжимаемости этиленгликолевых растворов *изо*- C_4H_9OH и *изо*- $C_5H_{11}OH$ при $t = 25^\circ C$ и объемных долях $C_2H_4(OH)_2$, равных $0,05; 0,1; 0,15; 0,25$ и $0,4$ (см. [21]).

Остановимся несколько подробнее на одном примере — применении соотношения (IV, 1) в виде уравнения

$$\lambda_N = A_4 \lambda_M + B_4, \quad (IV, 8)$$

в котором сравниваются эквивалентные электропроводности растворов двух электролитов при одинаковой концентрации [22]. В частности, для водных растворов SrCl_2 и BaCl_2 при 25°C справедливо уравнение

$$\lambda_{\text{BaCl}_2} = 1,033\lambda_{\text{SrCl}_2} - 0,32 \quad (\text{IV},9)$$

(см. рис. 119). Сходство этих электролитов, высокая точность опытных данных и то, что последние заимствованы из одного источника [20], позволяют проверить надежность уравнения (IV,9). Результаты проверки показывают [22], что простое уравнение (IV,9) не уступает по достоверности наиболее точным из имеющихся в литературе уравнениям [23], рекомендованным для описания зависимости $\lambda_{\text{BaCl}_2} = f(c)$. Необходимо при этом учитывать, что на точность расчета по (IV,9) накладывается неточность значений λ_{SrCl_2} . Заслуживает внимания и то, что сравнительный расчет приводит к хорошему совпадению в значениях электропроводности λ_∞ бесконечно разбавленного раствора.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Чистые вещества

Обратимся теперь к уравнениям, которые являются примерами соотношений вида (IV, 1) в применении к однокомпонентным гетерогенным системам (фазовые превращения чистых веществ).

В литературе описан ряд таких зависимостей. По-видимому, по времени первой из них и, вероятно, одной из первых, если иметь в виду четвертый метод сравнительного расчета, является уравнение (правило) Дюринга [24,25]¹

$$\frac{t_N - t'_N}{t_M - t'_M} = \text{const.} \quad (\text{IV},10)$$

В нем сравниваются температуры кипения жидкостей М и N при одинаковом давлении насыщенного пара. В настоящее время этому уравнению обычно придают вид

$$t_N = A_4 t_M + B_4 (P_N = P_M). \quad (\text{IV},11)$$

Таким образом, правило Дюринга является частным видом соотношения (IV, 1) при $G = t$ и $\Pi = P$ (см. рис. 120).

Если исключить многочисленные работы, в которых это правило использовалось для обработки опытных данных, то все исследования, связанные с правилом Дюринга, можно разбить на три группы. Одни из них посвящены в основном анализу и применению этого правила [27—43], в других работах правило Дюринга распространено на многокомпонентные системы (см. стр. 145), в третьих излагалось применение правила Дюринга для расчета различных свойств (см. стр. 149).

Автор настоящей работы предложил приближенное уравнение

$$(\Delta H_{\text{пар}})_N = A_4 (\Delta H_{\text{пар}})_M + B_4 (P_N = P_M), \quad (\text{IV},12)$$

являющееся частным случаем соотношения (IV,1); в нем при одинаковом

¹ Клаузиус [26] показал, что (IV, 10) почти не отличается от соотношения, предложенного Гроссхансом.

давлении сравниваются теплоты парообразования двух веществ [4] (см. рис. 121). Близким к (IV, 12) является рекомендованное Максвеллом [44] уравнение

$$(\Delta H_{\text{пар}})_N = A_4 (\Delta H_{\text{пар}})_M + B_4 (\pi_N = \pi_M), \quad (\text{IV}, 13)$$

в котором те же характеристики сопоставляются при одинаковом приведенном давлении.

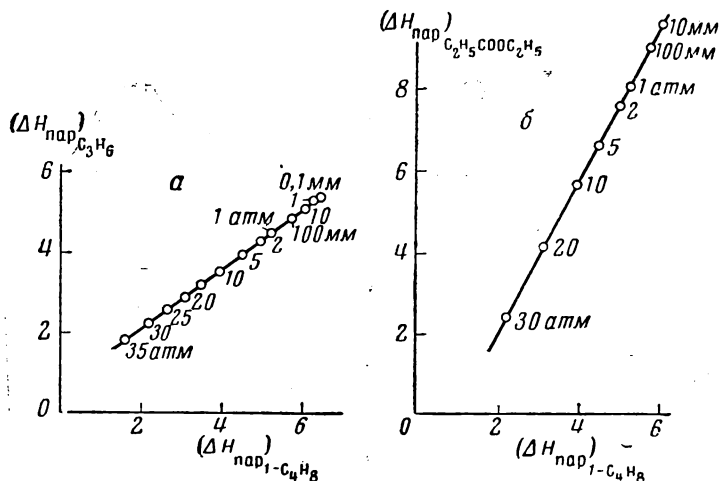


Рис. 121. Взаимосвязь между теплотами парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль) 1-бутена и пропена (а) и 1-бутена и этилпропionato (б) при различных давлениях [4]

Шульц [45] предложил воспользоваться зависимостью, которой отвечает уравнение

$$\Delta S_{\text{пар}} = A_4 (\Delta S_{\text{пар}})_{n-C_3H_8} + B_4 (P = P_{n-C_3H_8}), \quad (\text{IV}, 14)$$

для расчета энтропии испарения n -алканов и n -спиртов. Лютье [46] рекомендовал уравнение

$$V_N = A_4 V_M + B_4 (P_N = P_M). \quad (\text{IV}, 15)$$

Косграв и Шнейдер [47] упоминали о возможности применения уравнения

$$\rho_N^r = A_4 \rho_M^r + B_4 (T_N = T_M), \quad (\text{IV}, 16)$$

где ρ^r — плотность сухого насыщенного пара.

В качестве еще двух возможных примеров применения соотношения (IV, 1) к фазовым равновесиям приведем уравнения

$$(t_{\text{пл}})_N = A_4 (t_{\text{пл}})_M + B_4 (P_N = P_M) \quad (\text{IV}, 17)$$

и

$$\sigma_N = A_4 \sigma_M + B_4, \quad (\text{IV}, 18)$$

где σ — поверхностное натяжение. Примером последнего является уравнение

$$\sigma_{C_4H_9Br} = 1,02 \sigma_{C_4H_9Cl} + 2,65 \quad (\text{IV}, 19)$$

(см. рис. 122) и взаимосвязь между поверхностным натяжением LiF и NaF на границе соль — азот при 1000, 1100, 1200 и 1300°C по данным [5].

В литературе описан ряд уравнений общего вида

$$\lg G_N = A_4 \lg G_M + B_4. \quad (\text{IV}, 20)$$

К ним относится уравнение

$$\lg T_N = A_4 \lg T_M + B_4, \quad (\text{IV}, 21)$$

предложенное Хенглейном [48—50], а впоследствии Ли Юнь-хуа [51], и связывающее температуры кипения двух веществ при одинаковых давлениях. Этому уравнению посвящен ряд работ [52—57].

В. А. Киреев [52] вывел уравнение

$$\lg P_N = A_4 \lg P_M + B_4, \quad (\text{IV}, 22)$$

также являющееся примером (IV, 20) (для $G = P$ и $\Pi = T$) (см. также [58, 59]) (см. разделы «Растворы» и «Химические процессы»).

В нем сопоставляются давления насыщенного пара двух веществ при одинаковых температурах. Гордон [60] и Отмер [61] предложили видоизмененное уравнение (IV, 22)

$$\lg \pi_N = A_4 \lg \pi_M + B_4, \quad (\text{IV}, 23)$$

в котором сравниваются приведенные давления насыщенного пара двух жидкостей при одинаковых приведенных температурах кипения.

Уравнение $\lg f_N = A_4 \lg f_M + B_4, \quad (\text{IV}, 24)$

являющееся аналогом уравнения (IV, 22), было рекомендовано А. М. Мамедовым [62] для расчета летучести кипящих жидкостей.

В литературе также описаны уравнения

$$\lg \rho_N = A_4 \lg \rho_M + B_4, \quad (\text{IV}, 25)$$

$$\lg \sigma_N = A_4 \lg \sigma_M + B_4, \quad (\text{IV}, 26)$$

$$\lg S_N = A_4 \lg S_M + B_4, \quad (\text{IV}, 27)$$

в которых сравниваются соответственно плотности жидкости [63], ее поверхностное натяжение [64] и энтропия вещества [65, 66].

В заключение приведем несколько примеров уравнений, в которых значения свойств веществ сравниваются в шкалах, отличных от обычной шкалы или логарифмической.

Для расчета температур кипения Хенглейн [49, 50] предложил уравнение

$$T_N^{-1} = A_4 T_M^{-1} + B_4, \quad (\text{IV}, 28)$$

в котором значения этих свойств двух веществ сопоставляются при одинаковых давлениях (см. также [68—72]). Опубликован ряд работ, связанных с этим уравнением [31, 73—79, 81—83].

Зеглин [84] рекомендовал уравнение

$$\tau_N^{-1} = A_4 \tau_M^{-1} + B_4, \quad (\text{IV}, 29)$$

которое можно считать обобщением уравнения (IV, 28).

Растворы

Автор настоящей работы предложил уравнение [3]

$$\Delta H_N = A_4 \Delta H_M + B_4, \quad (\text{IV}, 30)$$

связывающее тепловые эффекты некоторых процессов. Возможность его использования была показана на нескольких примерах, в частности на при-

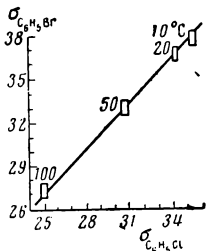


Рис. 122. Взаимосвязь между поверхностным натяжением σ (эрг/см²) хлорбензола и бромбензола при различных температурах [5]

мере интегральных теплот растворения. Если условием применения уравнения (IV, 24) для кристаллических веществ ($\Pi = T$ или $\Pi = P$) является их подобие, то в случае, когда ΔH — интегральная теплота растворения, а Π — концентрация c , условием сопоставления служит аналогичный характер изменения ΔH с c .

Уравнение (IV, 30) можно использовать и для расчета теплот адсорбции. Так, это уравнение описывает опытные данные по адсорбции CHBr_3 и CHJ_3 активированным углем [5].

Ряд работ посвящен распространению правила Дюринга на многокомпонентные системы [85—92] (каждая прямая отвечает постоянному составу).

Гаррис [93] использовал уравнение вида (IV, 11) для сравнения растворимости неорганических веществ в воде. Перри и Смит [94] распространили правило Дюринга на ряд свойств и, в частности, на растворимость. Для расчета влияния давления на температуру азеотропной смеси Кайзер [95] рекомендовал уравнение, аналогичное уравнению (IV, 11).

Описанными соотношениями можно воспользоваться не только для обработки соответствующего экспериментального материала, но и для решения некоторых других задач. Так, И. Н. Кузьминых и М. Д. Бабушкина [96], применив правило Дюринга для обработки опытных данных по давлению сернистого газа над растворами бисульфита кальция, обнаружили на прямых «температура раствора бисульфита — температура стандартного раствора» излом, который, по их мнению, обусловлен тем, что при 37°C происходит превращение $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 123). Этот пример свидетельствует также о том, что не всегда графическая экстраполяция является правомерной.

В. А. Киреев [52, 97] указал на возможность применения уравнения (IV, 22) к растворам и предложил номограмму для расчета давления пара водных растворов аммиака [53] (см. также [98—101]). Он же распространил уравнение (IV, 21) на смеси [52, 97, 102, 103]. В [104] на растворы было распространено уравнение (IV, 23).

Джонсон и соавторы [105] применили уравнение

$$\lg N_N = A_4 \lg N_M + B_4 \quad (\text{IV}, 31)$$

для сравнения растворимости N веществ при одинаковых температурах.

Интересным примером использования соотношения (IV, 20) служит уравнение

$$\lg m_{\text{пересыщ}} = A_4 \lg m_{\text{насыщ}} + B_4, \quad (\text{IV}, 32)$$

в котором сопоставлены концентрации насыщенных и пересыщенных растворов данного вещества в данном растворителе в зависимости от температуры [106—109] (см., например, рис. 124).

В работах [110] и [111] уравнение (IV, 28) было применено для сплавов.

К рассмотренным здесь зависимостям можно было бы прибавить ряд других, в частности эмпирически установленную в [112] линейную зависимость между относительной адсорбцией брома (и иода) в присутствии двух солей.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Применение соотношения (IV, 1) к химическим превращениям иллюстрируется приведенными ниже уравнениями:

$$\Delta Z_N^\circ = A_4 \Delta Z_M^\circ + B_4. \quad (\text{IV}, 33)$$

$$v_N = A_4 v_M + B_4, \quad (\text{IV}, 34)$$

$$k_N = A_4 k_M + B_4, \quad (\text{IV}, 35)$$

$$E_N = A_4 E_M + B_4, \quad (\text{IV}, 36)$$

$$\rho_N = A_4 \rho_M + B_4. \quad (\text{IV}, 37)$$

В первом из них сравниваются стандартные изобарные потенциалы образования двух веществ (например, *n*-пентана и пропана) при 400, 500, 600 и 700°K (по данным [113]), во втором — скорость разложения амальгам К и Rb водой (выраженная количеством *n* мл раствора HCl $N = 0,1026$), израсходованного на титрование образовавшейся щелочи) при 4, 8, 12, 16 и 20 мин.; в третьем — константа скорости гидролиза (омыления щелочью) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ при 0,2; 10; 20 и

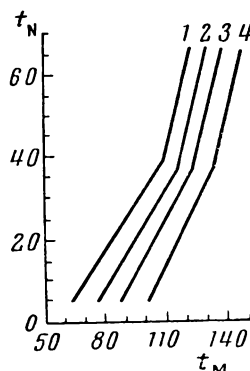


Рис. 123. Взаимосвязь между температурами кипения t (°C) растворов бисульфита кальция [80] М — стандартный раствор; N — раствор бисульфита кальция. 1 — $P_{\text{SO}_2} = 200$ мм рт. ст.; 2 — 150 мм; 3 — 100 мм; 4 — 50 мм

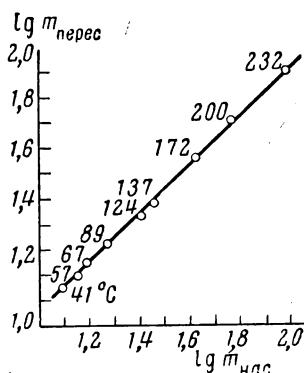


Рис. 124. Взаимосвязь между концентрациями насыщенных и пересыщенных водных растворов нитрата натрия при различных температурах [109]

30°С (см. [5]); в четвертом — электродвижущая сила (ϵ) в системе $\text{Pb}/\text{PbCl}_2 + \text{MeCl}/\text{Cl}_2$ при 600°K для $\text{Me} = \text{K}$ и Rb при мольной доле $N_{\text{PbCl}_2} = 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,45; 0,4$ [115]; в пятом — изменение удельного веса при прокаливании $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ при 25, 230, 370, 600 и 650°С [116]. Некоторые из этих примеров воспроизводятся на рис. 125—127.

Уравнение вида (IV, 11) было применено в работе [117] для давления диссоциации некоторых окислов металлов и карбонатов.

Ряд уравнений, которые можно рассматривать как частные примеры соотношения (IV, 1) для химических реакций, были описаны В. А. Киреевым в серии исследований, посвященных однотипным соединениям и реакциям [118—129] (см. также [130]). Под однотипными соединениями подразумеваются такие соединения, которые имеют подобные формулы и различаются лишь элементами-аналогами, находящимися в одинаковых валентных состояниях. Однотипными реакциями считаются такие, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует однотипный с ним компонент другой реакции, находящийся к тому же в одинаковом с ним агрегатном состоянии. Для однотипных реакций справедлива зависимость [123]

$$\lg K_Y = A_4 \lg K_X + B_4. \quad (\text{IV}, 38)$$

Здесь сравниваются при одинаковой температуре константы равновесия двух реакций X и Y (например, диссоциации карбонатов кальция и строн-

ция). В уравнении (IV, 38) в качестве K можно рассматривать и давления диссоциации различных веществ (в том числе карбонатов, окислов, сульфатов, сульфидов, кристаллогидратов, аммиакатов). На возможность применения зависимости (IV, 38) указывалось также в работе [131] (см., однако, стр. 183).

Если уравнение (IV, 38) является примером соотношения (IV, 20), то уравнение

$$\Delta S_Y^\circ = A_4 \Delta S_X^\circ + B_4, \quad (IV, 39)$$

в котором сопоставляется температурная зависимость изменения энтро-

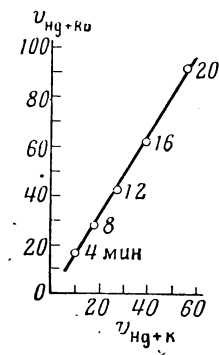


Рис. 125. Взаимосвязь между скоростью разложения v амальгам калия и рубидия водой, выраженной в мл раствора 0,1026N HCl, израсходованных на титрование образовавшейся щелочи [114]

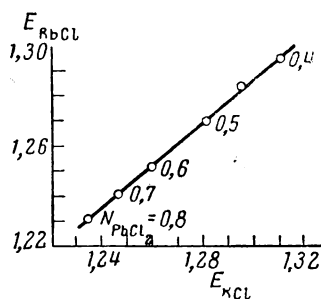


Рис. 126. Взаимосвязь между электродвижущими силами (e) в системе $\text{Pb}/\text{PbCl} + \text{MeCl}/\text{Cl}_2$ при 600°C ($\text{Me} = \text{K}$ или Rb) в зависимости от мольной доли хлористого свинца [115]

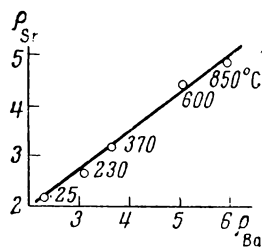


Рис. 127. Взаимосвязь между удельными весами ρ (г/см³) $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ после прокаливании этих веществ при различных температурах [116]

пии для двух однотипных реакций [121], представляет собой пример соотношения (IV, 1).

Надежность этих зависимостей иллюстрируется на одном примере в табл. 22. Точность полученных данных очень велика. Необходимо учиты-

Т а б л и ц а 22

Сопоставление заимствованных из литературы [107] и вычисленных по уравнению (IV, 38) значений константы термической диссоциации газообразной окиси стронция на свободные атомы [123]

T, °K	lg K_{SrO}		$\Delta_{\text{лит.}-\text{вычисл.}}$
	по [107]	вычислено	
500	43,88	43,88	0,00
1000	19,28	19,28	0,00
1500	11,04	11,03	0,01
2000	6,90	6,89	0,01
2500	4,41	4,40	0,01
3000	2,74	2,74	0,00
3500	1,54	1,54	0,00

$$* \lg K_{\text{SrO}} = 0,9667 \lg K_{\text{CaO}} - 0,1355.$$

вать при этом, что расчет произведен на основании данных по свойствам соответствующих веществ при 25°C .

При оценке точности результатов расчета следует различать степень однотипности веществ и реакций. Наиболее однотипными неорганическими соединениями являются вещества, различающиеся элементами, принадлежащими к одной подгруппе периодической системы. Менее однотипными являются аналогичные соединения элементов различных подгрупп (например, CaSO_4 и ZnSO_4). Еще менее однотипными будут соединения, относящиеся к различным группам (например, PbSO_4 и FeSO_4). Однако, например, окислы типа Me_2O_3 элементов от Sc до Fe, принадлежащих к одному ряду периодической системы, обладают еще отчетливой однотипностью [123]. Для органических соединений наиболее однотипными следует считать аналогичные производные данного углеводорода (например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$) и различные члены данного гомологического ряда (если исключить первые члены).

В качестве примера наиболее однотипных химических реакций укажем на процессы диссоциации карбонатов щелочноземельных металлов. Менее однотипными будут, например, аналогичные реакции этилгалогенидов или взаимодействие этена с H_2O и H_2S , а также аналогичные реакции различных членов одного гомологического ряда [120] (лучше — для гомологов, обладающих сходным строением, например нормальных 1-алкенов)¹.

Необходимо также иметь в виду, что различие в валентном состоянии уменьшает степень однотипности реакций. Поэтому для реакции образования соединения из простых веществ степень однотипности обычно меньше, чем для образования из соответствующих соединений (сравните, например, образование карбонатов из простых веществ и из окислов). Приходится также учитывать степень однотипности элементов. Так, реакции образования сульфатов и хроматов из соответствующих окислов более однотипны, чем реакции образования этих соединений из простых веществ (элементарные сера и хром не являются аналогами).

Наконец, следует учитывать [129], что элементы второго ряда периодической системы (в меньшей степени — третьего ряда) в состоянии положительной валентности иногда обнаруживают меньшую аналогию в свойствах однотипных соединений, чем элементы из той же подгруппы с большими атомными весами. Это связано с тем, что катионы этих элементов обладают более существенными отличиями электронных оболочек и соответственно размеров и потенциалов ионизации. В области высоких температур (выше 2000—3000°K) систематические отклонения наблюдаются иногда для соединений более тяжелых элементов, что свидетельствует, по-видимому, о влиянии возбуждения новых энергетических уровней и усилении ангармоничности колебаний атомов в молекулах.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРА УСЛОВИЙ ПРИ ОДИНАКОВЫХ ЗНАЧЕНИЯХ СВОЙСТВ

Остановимся на одной особенности четвертого метода сравнительного расчета, отличающей его от первых трех методов: этот метод позволяет сопоставлять не только значения G при одинаковых Π , но и значения Π при одинаковых G , т. е. наряду с соотношением (IV,1) можно пользоваться соотношением

$$\Pi_N = A_4 \Pi_M + B_4 \quad (\text{IV}, 40)$$

при условии, что $G_N = G_M$. Такая инверсия обусловлена непрерывным изменением G в зависимости от Π (в пределах данной фазы) и значительно расширяет возможности вычислений.

¹ При этом необходимо соблюдать следующее условие: в уравнения реакции однотипные соединения должны входить с одинаковым стехиометрическим коэффициентом. Поэтому реакции образования гомологов из простых веществ или реакции их сгорания не являются однотипными (в них $\Delta n_{\text{газ}} \neq \text{const}$).

С примером подобной инверсии мы уже познакомились в третьем разделе настоящей главы: можно сравнивать и температуры кипения двух веществ под одинаковым давлением (уравнения Дюринга и Хенглейна) и давления пара при одинаковой температуре (уравнение В. А. Киреева).

Рассмотрим ряд других примеров инверсии соотношения (IV, 1), когда сравниваются значения свойства G при одинаковых температурах.

Портер [133] применил уравнение, в котором сравниваются температуры двух жидкостей при одинаковой вязкости (см. также [133a]).

Перри и Смит [94] распространили правило Дюринга на различные свойства (давление пара, теплота испарения, теплоемкость, дроссель-эффект и др.).

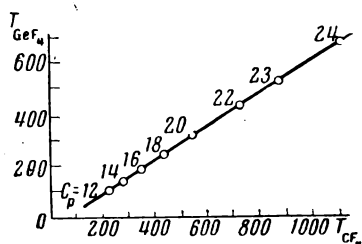


Рис. 128. Взаимосвязь между температурами T ($^{\circ}\text{K}$), при которых четырехфтористый углерод и четырехфтористый германий имеют одинаковую теплоемкость C_p (кал/моль·град) [136]

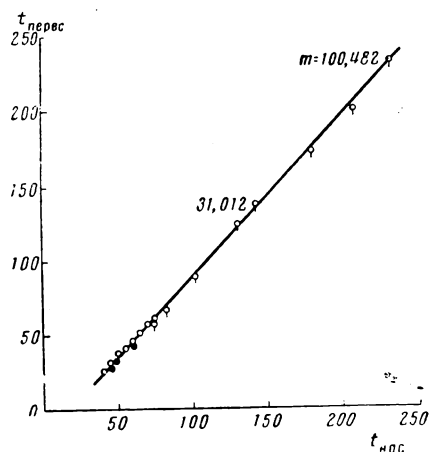


Рис. 129. Взаимосвязь между температурами t ($^{\circ}\text{C}$) насыщенного и пересыщенного растворов нитрата натрия в воде при различных концентрациях m по данным различных авторов
○ — [137]; ● — [138]; ◐ — [139]

Карр и Вольцинский [134] предложили уравнение

$$t_N = A_4 t_M + B_4 \quad (\sigma_M = \sigma_N), \quad (\text{IV}, 41)$$

связывающее температуры двух жидкостей при одинаковых значениях поверхностных натяжений. Голькомб и Броун [135] рекомендовали уравнение

$$t_N = A_4 t_M + B_4 \quad [(\Delta H_{\text{пар}})_N = (\Delta H_{\text{пар}})_M], \quad (\text{IV}, 42)$$

в котором температуры кипения веществ сравниваются при одинаковых значениях их теплот парообразования. Лотье (см. [67]) приводит уравнение

$$t_N = A_4 t_M + B_4 \quad (\phi_N = \phi_M), \quad (\text{IV}, 43)$$

в котором сопоставлены температуры кипения при равных значениях текучести.

К этим зависимостям можно присоединить и ряд других, в частности рекомендованную автором [136]

$$T = A_4 T_M + B_4 [(C_p)_M = (C_p)_N], \quad (\text{IV}, 44)$$

в которой температуры двух веществ сравниваются при равных значениях их теплоемкостей (см. рис. 128).

На рис. 129 показан один из примеров зависимости

$$t_{\text{перес}} = A_4 t_{\text{насыщ}} + B_4, \quad (\text{IV}, 45)$$

являющейся инверсией уравнения (IV, 32). В ней сопоставлены температуры насыщенного и предельно пересыщенного растворов при одинаковых концентрациях.

Уравнения, соответствующие инверсии (IV, 38), были рекомендованы В. А. Киреевым [123, 128]. Сопоставление двух реакций при одинаковых значениях констант равновесия имеет и практическое значение. Так, представляет интерес определение температур, при которых давление диссоциации сходных веществ (например, карбонатов щелочноземельных металлов) равно 1 атм. В работе [123] были рекомендованы следующие уравнения:

$$T_Y^{-1} = A_4 T_X^{-1} + B_4, \quad (\text{IV}, 46)$$

$$\ln T_Y = A_4 \ln T_X + B_4 \quad (\text{IV}, 47)$$

$$T_Y = A_4 T_X + B_4. \quad (\text{IV}, 48)$$

В них сравниваются температуры, при которых для реакций X и Y соблюдается условие $K_X = K_Y$.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ СООТНОШЕНИЙ (IV, 1) и (IV, 40)

Рассмотрим предельные случаи соотношения (IV, 1), т. е. соотношения вида

$$G_N = G_M + B_4 \quad (\text{IV}, 49)$$

$$G_N = A_4 G_M. \quad (\text{IV}, 50)$$

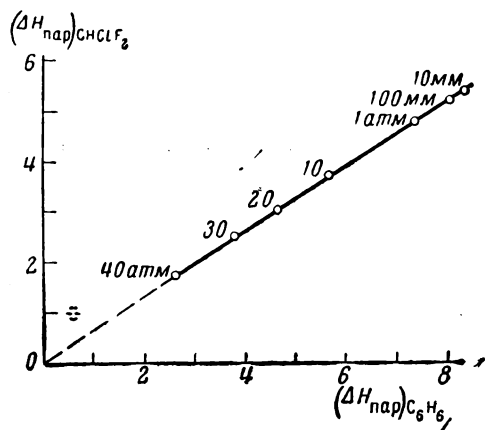
Первое из них означает независимость разности значений данного свойства двух веществ от параметра условий II, второе — постоянство отношения значений данного свойства для двух веществ в некотором интервале значений II.

Рассмотрим несколько примеров соотношений (IV, 49) и (IV, 50).

Как показал Чин [140, 141], для водных растворов сходных солей, содержащих сильно гидратированные ионы, применимо уравнение вида (IV, 49), а для сходных солей, содержащих слабо гидратированные ионы и обладающих сложной структурой, уравнение вида (IV, 50) (см. также [142]). В обоих случаях $G = c$ (концентрация).

К уравнениям типа (IV, 50) применительно к однокомпонентным системам относятся и

Рис. 130. Взаимосвязь между теплотами парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль) бензола и хлордиформетана при различных давлениях [145]



предложенные автором приближенные зависимости [143, 144]

$$(\Delta H_{\text{пар}})_N = A_4 (\Delta H_{\text{пар}})_M \quad (\text{IV}, 51)$$

$$\text{и [145]} \quad (\Delta H_{\text{пар}})_N = A_4' (\Delta H_{\text{пар}})_M. \quad (\text{IV}, 52)$$

В первом уравнении теплоты парообразования сравниваются при температурах, равно удаленных от их критических температур, т. е. при условии, что $(t_{\text{кр}} - t)_N = (t_{\text{кр}} - t)_M$. Оно было широко использовано для вычислений [146—149] (см. также [150]). Второе уравнение является уравнением (IV, 12), в котором $B_4 = 0$; на одном примере оно иллюстрируется рис. 130. При сравнении его с рис. 121 видно влияние соотношения между

критическими давлениями сопоставляемых жидкостей на знак коэффициента B_4 .

Уравнение (IV, 52) удобнее и точнее уравнения (IV, 12). Во-первых, для рассматриваемого вещества достаточно знать всего лишь одно значение $\Delta H_{\text{пар}}$, а так как для многих веществ известны только значения $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$ и при этом с высокой степенью точности, то отсюда вытекает возможность широкого применения именно уравнения (IV, 52). Если даже величина $[(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}]_{\text{м}}$ определена недостаточно точно, то это не скажется существенным образом на результатах, так как с повышением давления при постоянной относительной погрешности абсолютная ошибка будет уменьшаться. Во-вторых, уравнение (IV, 52) при условии близости значений $(P_{\text{кр}})_{\text{м}}$ и $(P_{\text{кр}})_{\text{н}}$ оказывается справедливым независимо от природы сопоставляемых веществ. Это значит, что различие в характере связи, в полярности и других свойствах веществ не отражается на точности результатов¹. В-третьих, возможности применения этого уравнения велики еще и потому, что наличие веществ, для которых значения $\Delta H_{\text{пар}}$ известны до $P_{\text{кр}}$, во многих случаях позволяет подобрать стандартное вещество с необходимой величиной критического давления (наиболее надежных результатов следует ожидать в интервале критических давлений от 25 до 50 атм). В-четвертых, уравнение (IV, 52) приводит к удовлетворительным по точности результатам. Это видно из табл. 23, в которой

Т а б л и ц а 23

Сопоставление опытных и вычисленных значений теплот парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль) 2,2-диметилгексана ($P_{\text{кр}} = 25,6$ атм; $t_{\text{кр}} = 279^\circ \text{C}$) [145]

P	$\Delta H_{\text{пар}}$				$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{опыт}} - (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{ср}}$	
	опыт	вычислено по $\Delta H_{\text{пар}}$		среднее ***		
		2,2,4-триметилгексана *	3-этилгексана **		ккал/моль	%
мм рт. ст.						
10	9,18	8,96	8,90	9,02	0,16	1,7
100	8,60	8,47	8,42	8,46	0,14	1,6
атм						
2	7,30	7,19	7,17	7,17	0,13	1,8
5	6,42	6,28	6,30	6,29	0,13	2,0
10	5,28	5,25	5,24	5,20	0,08	1,5
20	3,06	3,25	3,16	3,10	-0,04	1,3
				$\Delta_{\text{ср}}$	0,11	1,7

* $P_{\text{кр}} = 25,4$ атм ($t_{\text{кр}} = 270,9$).

** $P_{\text{кр}} = 25,4$ атм ($t_{\text{кр}} = 290$).

*** Среднее значение из двух предыдущих (после сглаживания по давлению и температуре).

результаты вычисления $\Delta H_{\text{пар}} = f(P)$ по уравнению (IV, 52) сравниваются с наиболее надежными значениями этих величин, заимствованными из литературы (см. [145]).

¹ Если соблюдается точное равенство критических давлений сопоставляемых веществ [что не является необходимым условием применения уравнения (IV, 52)], то будет соблюдаться равенство приведенных давлений насыщенного пара $\pi_{\text{Н}} = \pi_{\text{М}}$. В этом случае описанный метод совпадает со способом расчета, предложенным для вычисления теплот испарения углеводородов (и спиртов) по теплотам испарения гексана ($\pi_{\text{М}} = \pi_{\text{н-С}_6\text{H}_{14}}$) [44]. Ясно, что в общем случае эти методы не тождественны, так как в равенстве $\pi_{\text{Н}} = \pi_{\text{М}}$ не содержится условия $P_{\text{Н}} = P_{\text{М}}$.

Аналогичная проверка дала $\Delta_{\text{ср}}$ (в ккал/моль): для C_2H_6 (по CH_3COOH и CHCl_2F) — 0,09; $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$ [по $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ и $\text{CCl}_2\text{F} - \text{CClF}_2$] — 0,17; SnCl_4 [по $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$] — 0,04; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (по HCOOCH_3 и CH_3Cl) — 0,23; SO_2 (по Cl_2 и CH_3OH) — 0,09. Среднее отклонение для всех шести веществ составляет немногим больше 0,1 ккал.

По уравнению (IV, 52) были вычислены приведенные в табл. 24—28 значения $\Delta H_{\text{пар}}$ для тех веществ, для которых имеющиеся в литературе значения $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$ и $P_{\text{кр}}$ достаточно надежны. Первые были заимствованы из различных источников (см. [145]), а для некоторых веществ вычислены по приближенному уравнению Клапейрона — Клаузиуса с внесением поправки по методу, описанному в [151]. Вторые значения были заимствованы из сводки [152], а для отдельных веществ — из [153] и [154]. В единичных случаях значения $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$ и $P_{\text{кр}}$ почерпнуты из дополнительных источников, ссылки на которые приводятся ниже. Расчет был произведен также для нескольких высших углеводов, так как хотя для большинства из них значения $P_{\text{кр}}$ (и $t_{\text{кр}}$) являются приближенными, однако, помимо $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$, для них известны значения $(\Delta H_{\text{пар}})_{298}$ [155].

Т а б л и ц а 24

Сопоставление опытных значений $(\Delta H_{\text{пар}})_{298}$ (ккал/моль) некоторых углеводов с вычисленным по уравнению (IV, 52) [145]

Вещество	$(\Delta H_{\text{пар}})_{298,16}$		$\Delta_{\text{опытн.} - \text{вычисл.}}$
	по лит. данным	вычислено	
Изопропилбензол	10,78 [156]	10,75	—0,03
1-Метил-2-этилбензол	11,40 [113]	11,16	—0,24
1-Метил-3-этилбензол	11,21 [113]	11,06	—0,15
1-Метил-4-этилбензол	11,14 [113]	10,96	—0,18
n-Нонан	11,0099 [156]	11,12	+0,02
n-Пропилбензол	11,049 [156]	11,08	+0,03
1,2,3-Триметилбензол	11,725 [156]	11,40	—0,32
1,2,4-Триметилбензол	11,457 [156]	11,20	—0,26
1,3,5-Триметилбензол	11,346 [156]	11,21	—0,14

Надежность описанного метода расчета при низких давлениях (порядка 1 мм) подтверждается данными, приведенными в табл. 24 ($\Delta_{\text{ср}} = 0,15$ ккал), из которой видно также, что в качестве опорной точки можно пользоваться и значением $(\Delta H_{\text{пар}})_{298}$ (если известно значение P_{298}).

Следует отметить, что результаты расчета более чувствительны к погрешности значений $\Delta H_{\text{пар}}$ [в частности, $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$], чем к некоторому несовпадению в величинах $(P_{\text{кр}})_{\text{м}}$ и $(P_{\text{кр}})_{\text{н}}$.

Результаты вычисления по уравнению (IV, 52) приведены в табл. 25—28.

К предельным случаям соотношения (IV, 40) относится приближенное уравнение

$$T_N = A_4 T_M, \quad (\text{IV}, 53)$$

выражающее пропорциональность температур двух изоструктурных веществ при одинаковом значении их теплоемкости (см. также [177]).

Ряд уравнений, которые можно рассматривать как примеры предельных соотношений (IV, 49) и (IV, 50) в применении к химическим процессам, предложил В. А. Киреев для однотипных соединений и однотипных реакций [121, 123, 124, 130]. К уравнениям (IV, 49) относятся зависимости вида

$$\Delta G_Y^\circ - \Delta G_X^\circ \approx \text{const} = B_4, \quad (\text{IV}, 54)$$

к уравнениям (IV, 50) — зависимости вида

$$\frac{\Delta G_Y^\circ}{\Delta G_X^\circ} \approx \text{const} = A_4; \quad (\text{IV}, 55)$$

здесь $G = S, C_P, H, Z$. Эти уравнения означают, что изменение разности соответствующих термодинамических характеристик процессов в зависимости от температуры в однотипных реакциях остаются практически одинаковыми. При оценке точности расчетов по этим уравнениям следует иметь в виду изложенное выше, на стр. 148. Кроме того, необходимо учитывать, что уравнение (IV, 55) для ΔC_P° будет соблюдаться хуже, чем для ΔH° , так как первая величина является производной от второй.

К однотипным соединениям эти соотношения применимы в более узких пределах, так как сказываются индивидуальные отклонения в низкотемпературной теплоемкости простых веществ (элементов). Для повышения точности уравнение (IV, 55) целесообразно применять в виде зависимости

$$(G_T^\circ - G_{T_1}^\circ)_N = A_4 (G_T^\circ - G_{T_1}^\circ)_M, \quad (\text{IV}, 56)$$

т. е. в качестве начала отсчета свойства (например, H или S) вводить не величину G_0° , а значение свойства при сравнительно высокой температуре T_1 (например, 273 или 298°), выше которой указанные отклонения не проявляются.

Было показано также [126], что уравнение (IV, 54) применимо к атомарной энтропии $\Delta S_{\text{обр}}^\circ$ образования веществ (изменение энтропии при образовании 1 моля вещества из свободных атомов элементов в их стандартном состоянии при той же температуре) и обсуждена [129] возможность применения этого уравнения для определения влияния температуры на $\Delta S_{\text{обр}}^\circ$, при использовании аналогичных данных для другой реакции, однотипной с первой.

Предельным случаем уравнений (IV, 46—IV, 48), отвечающим инверсии уравнения (IV, 38), будет зависимость

$$\ln T_Y = \ln T_X + B_4 \quad (\text{IV}, 57)$$

или

$$\frac{T_Y}{T_X} = \frac{T'_Y}{T'_X} = \frac{T''_Y}{T''_X} = \dots \quad (\text{IV}, 58)$$

В уравнении (IV, 58) каждая пара температур T_Y и T_X , T'_Y и T'_X и т. д. соответствует различным значениям константы равновесия.

В работах Б. С. Эльянова и М. Г. Гоникберга [178, 179] была показана возможность применения уравнения

$$\lg \frac{K_N}{K_N^\circ} = A_2 \lg \frac{K_M}{K_M^\circ} \quad (\text{IV}, 59)$$

для расчета или констант скорости или констант равновесия реакций в растворах под давлением. В уравнении (IV, 59) индексы М и N относятся к двум сравниваемым реакциям, а

$$A_2 = \frac{\Delta V_N}{\Delta V_M}, \quad (\text{IV}, 60)$$

где ΔV_M и ΔV_N — изменения объема при образовании продуктов (в частности активированного комплекса) из исходных веществ в реакциях М и N.

Известны случаи, когда соотношение (IV, 1) может быть рекомендовано в виде приближенной зависимости.

$$G_M = G_N, \quad (\text{IV}, 61)$$

Приближенные значения теплот парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль) некоторых органических веществ, вычисленные по уравнению (IV, 52) [145] 1*

Вещество	Давление												Р _{кр}
	мм рт. ст.			атм									
	1	10	100	1	2	5	10	20	30	40	50	60	
Анизол	11,0	10,75	10,3	(9,45) ^{2*}	9,01	8,20	7,18	5,70	4,40	2,4	—	—	41,3
Анилин	—	10,8	10,40	(9,70)	9,29	8,56	7,75	6,53	5,40	4,16	2,0	—	52,3
Ацетон	—	8,28	7,91	(7,25)	(6,90)	(6,26)	5,53	4,42	3,38	2,05	—	—	46,6
Ацетонитрил	8,4	8,18	7,78	(7,12)	6,78	6,14	5,50	4,52	3,55	2,4	—	—	47,7
Бензолнитрил	10,7	10,38	9,88	(9,05)	8,62	7,80	6,90	5,2	3,1	1	—	—	42
Бромбензол	10,16	9,92	9,48	(8,72)	(8,25)	(7,55)	(6,80)	5,50	4,1	2,0	—	—	44,6
Бромтрифторметан	5,4	5,25	4,98	(4,5) [157]	4,22	3,79	3,30	2,52	1,5	—	—	—	38,5 [157]
n-Бутилбензол	11,76	11,40	10,75	(9,7)	9,17	8,16	6,85	4,9	1,5	—	—	—	31,5 [158]
этор-Бутиловый спирт	—	11,7	11,17	(10,2) ^{3*}	9,68	8,80	7,84	6,4	4,95	3,3	—	—	48
n-Бутиловый спирт	—	11,2	10,8	(10,2)	9,77	8,98	8,03	6,60	5,27	3,55	—	—	48,6 [159]
трет-Бутиловый спирт	—	—	10,70	(9,9) ^{3*}	9,48	8,70	7,82	6,40	5,10	3,6	—	—	49
n-Бутилкаплогексан	11,50	11,10	10,52	(9,53)	9,00	8,00	6,6	4,2	—	—	—	—	29 [158]
Бутиронитрил	9,43	9,18	8,67	(7,95)	7,55	6,78	5,90	4,42	2,8	—	—	—	37,4
Диметиламин	7,17	7,02	6,74	(6,32)	6,08	5,62	5,10	4,30	3,58	2,68	1,2	—	52
Диметиланилин	11,7	11,25	10,7	(9,8)	9,28	8,30	7,18	5,30	3,0	—	—	—	35,8
2,2-Диметилгептан	—	9,85	9,32	8,31	7,68	6,60	5,35	3,0	—	—	—	—	23,5 [158]
Диметилсульфид	—	—	6,85	(6,4) ^{3*}	5,65	5,09	4,25	3,53	2,8	1,7	—	—	54,6
Дипропиламин	9,2	8,95	8,48	(7,66)	7,24	6,44	5,52	3,92	1,6	—	—	—	31
Дихлордифторметан	5,65	5,45	5,20	(4,78)	(4,55)	(4,15)	(3,60)	(2,60)	(4,5)	—	—	—	39,56
Дихлорметан	7,5	7,35	(7,15)	(6,67)	(6,36)	(5,82)	(5,26)	4,43	3,70	3,0	2,1	—	~60
1,2-Дихлор-1,1,2,2-тетра- фторэтан	6,8	6,58	6,25	(5,7) ^{3*}	5,39	4,81	4,15	2,95	1,3	—	—	—	32,3
1,4-Дихлорэтан **	—	8,05	7,68	(7,10) ^{3*}	6,78	6,21	5,58	4,64	3,75	2,6	0	—	50

1,2-Дихлорэтан	—	8,62	8,24	(7,65)	7,32	6,72	6,08	5,06	4,06	3,0	1,0	—	53
транс-1,2-Дихлорэтилен	—	7,55	7,33	(6,85) ^{3*}	6,60	6,08	5,5	4,0	3,8	2,95	1,8	—	54,5
цис-1,2-Дихлорэтилен	—	7,85	7,58	(7,1) ^{3*}	6,78	6,18	5,55	4,68	3,88	2,90	1,85	—	57,9
Диетиламин	8,0	7,68	7,30	(6,65)	6,29	5,61	4,83	3,58	2,2	—	—	—	36,6
Диэтилсульфид	—	9,43	8,92	(8,1) ^{2*}	7,7	6,92	6,03	4,6	3,05	—	—	—	39,1
Изоамилформат	10,3	10,0	9,45	(8,55)	8,08	7,20	6,18	4,50	2,4	—	—	—	34,1
Изобутилацетат	10,1	9,85	9,25	(8,5)	8,04	7,20	6,14	4,30	1,5	—	—	—	31,4
Изобутиловый спирт	11,75	11,48	11,05	(10,25)	9,78	8,88	7,92	6,44	5,1	3,3	—	—	48
Изобутилформат	9,85	9,52	8,96	(8,10)	7,68	6,88	6,00	4,58	2,8	—	—	—	38,3
Изопропилбензол	10,9	10,55	9,95	(8,97)	8,47	7,50	6,47	4,6	2,0	—	—	—	32,2
Изопропиловый спирт	11,0	10,72	10,28	(9,60)	9,22	8,48	7,62	6,38	5,3	4,1	2,2	—	53
Йодбензол	—	10,9	10,36	(9,5)	(9,02)	(8,12)	(7,10)	5,7	4,4	2,3	—	—	44,6
Карбонилсульфид	5,08	4,98	4,80	(4,50)	4,30	3,93	3,57	3,00	2,48	1,95	1,3	0,2	61
Капронитрил	10,24	9,97	9,48	(8,55)	8,06	7,22	6,20	4,50	1,8	—	—	—	32,1
n-Крезол	—	11,8	11,36	(10,5)	10,04	9,20	8,24	6,89	5,61	4,10	1,0	—	50,8
Метантиол	—	6,50	6,27	(5,87)	5,65	5,26	4,84	4,23	3,70	3,18	2,65	1,95	71,4
Метиламин	—	6,90	6,50	(6,17)	5,90	5,42	4,94	4,26	3,75	3,24	2,65	2,0	73,6
Метиланилин	11,2	10,98	10,56	(9,8)	9,38	8,60	7,70	6,42	5,28	4,1	2,0	—	51,3
Метилбромид	6,5	6,38	6,2	(5,72)	5,50	5,08	4,60	3,78	3,12	2,3	1,0	—	51,6
Метилвалерат	9,8	9,52	9,0	(8,1)	7,64	7,81	6,81	5,82	4,14	1,8	—	—	32
Метилйодид	—	7,34	7,05	(6,55) ^{2*}	6,28	5,8	5,18	4,30	3,55	2,75	1,5	—	54,6
Метилфторид	4,46	4,38	4,25	(4,0) ^{3*}	3,85	3,54	3,17	2,62	2,18	1,66	1,04	0,2	~62
1-Метил-2-этилбензол	11,30	10,92	10,3	(9,29)	8,76	7,86	6,65	4,7	2,0	—	—	—	31
1-Метил-3-этилбензол	11,0	10,75	10,10	(9,21)	8,70	7,78	6,68	4,9	3,0	—	—	—	31
1-Метил-4-этилбензол	10,95	10,7	10,15	(9,18)	8,64	7,70	6,56	4,2	1,0	—	—	—	31
Метилэтилкетон	9,0	8,76	8,26	(7,5)	7,09	6,40	5,62	4,40	3,12	—	—	—	39,5
1-Метил-2-этинилбензол	11,50	11,15	10,50	(9,46) ^{5*}	8,96	7,99	6,82	4,86	2,6	—	—	—	32,4 ^{5*}
1-Метил-3-этинилбензол	11,35	11,05	10,40	(9,27) ^{5*}	8,78	7,80	6,64	4,75	2,4	—	—	—	32,5 ^{5*}
1-Метил-4-этинилбензол	11,45	11,10	10,38	(9,30) ^{5*}	8,75	7,80	6,67	4,75	4,3	—	—	—	32,6 ^{5*}
Метилэтиловый эфир	7,2	6,95	6,57	(6,0) ^{3*}	5,76	5,28	4,68	3,75	2,97	1,7	—	43	43,4
Метилэтилсульфид	9,05	8,70	8,2	(7,5) ^{6*}	7,17	6,54	5,78	4,62	3,5	1,8	—	—	41,9
Нафталин	11,6	11,2	10,5	(9,7)	9,25	8,40	7,42	5,74	4,0	—	—	—	39,9 [162]
Нитрометан	—	9,1	8,8	(8,23)	7,86	7,24	6,61	5,65	4,80	3,15	2,95	1,2	62,3
n-Нонан	11,40	10,92	10,19	9,03	8,45	7,30	6,02	2,9	—	—	—	—	22,3 [158]

Т а б л и ц а 25 (окончание)

Вещество	Давление												Р _{кр}
	мм рт. ст.			атм									
	1	10	100	1	2	5	10	20	30	40	50	60	
Окись этилена	—	—	6,6	(6,12)	5,87	5,45	4,99	4,37	3,84	3,35	2,80	2,0	71,8[164]
Пиридин	—	—	8,98	(8,40)	8,03	7,34	6,62	5,55	4,62	3,70	2,60	0	60,0
n-Пропиламин	8,38	8,15	7,75	(7,1) ^{3*}	6,78	6,14	5,45	4,38	3,40	2,1	—	—	46,8
n-Пропилбензол	—	10,85	10,2	(9,14)	8,56	7,62	6,54	4,7	2,5	—	—	—	32,3
n-Пропилнитрил	8,9	8,66	8,18	(7,90)	7,06	6,38	5,62	4,48	3,30	1,4	—	—	41,3
n-Пропилхлорид	7,85	7,62	7,23	(6,65) ^{6*}	6,32	5,75	5,08	4,1	3,2	2,0	—	—	45,2
n-Пропилциклогексан	—	10,1	9,9	(8,95)	8,40	7,46	6,40	4,60	2,0	—	—	—	31,5
Тетраметилсилан	6,90	6,70	6,38	(5,79)	5,45	4,83	4,12	2,9	1,3	—	—	—	33
Тиофен	—	9,1	8,72	(8,0) ^{3*}	7,66	7,02	6,24	5,15	4,0	2,55	—	—	48
Триметиламин	6,40	6,26	6,00	(5,5)	5,26	4,78	4,20	3,22	2,1	0,1	—	—	40,2
1,2,3-Триметилбензол	11,30	11,00	10,56	(9,56)	9,06	8,12	6,96	4,9	1,6	—	—	—	31
1,2,4-Триметилбензол	—	10,9	10,32	(9,38)	8,90	8,00	6,88	4,9	2,0	—	—	—	33,2
1,3,5-Триметилбензол	11,25	10,9	10,3	(9,33)	8,80	7,88	6,80	4,9	2,3	—	—	—	33,2
Фенетол	—	11,5	10,88	(9,9) ^{3*}	9,40	8,48	7,34	5,38	2,3	—	—	—	33,8
Фенол	—	—	11,5	(10,8)	10,34	9,47	8,54	7,16	5,94	4,65	3,25	0,5	60,5
Фосген	—	—	—	(5,83)	5,57	5,10	4,61	3,86	3,15	2,32	1,23	—	56,0
Хлорбензол	9,95	9,68	9,23	(8,5)	(8,09)	(7,34)	(6,54)	5,30	4,0	2,15	—	—	44,6
Хлороформ	—	7,85	7,59	(7,05)	6,73	6,15	5,54	4,62	3,75	2,75	1,2	—	53,8
1-Хлор-1,2,2-трифторэтилен	5,88	5,70	5,42	(4,97)[165]	4,73	4,28	3,79	2,91	1,95	0,3	—	—	40,1[165]
цис-1-Цисано-1,3-бутадиен	10,2	10,15	9,80	(9,16)[166]	8,74	8,00	7,18	5,9	4,7	3,2	—	—	49,3[166]
Четырехфтористый углерод	3,55	3,47	3,30	(3,0)	2,82	2,52	2,18	1,65	0,9	—	—	—	36,9[167]
Этантол	—	6,98	6,77	(6,35) ^{3*}	6,08	5,56	5,03	4,20	3,52	2,7	1,5	—	54,2
Этиламин	—	7,30	7,04	(6,58)	6,30	5,76	5,18	4,36	3,65	2,8	1,7	—	55,5
Этилбромид	—	7,28	7,02	(6,55)	6,25	5,72	5,15	4,30	3,60	2,92	2,05	—	61,5
Этилбутират	10,0	9,68	9,16	(8,3)	7,86	7,00	5,90	4,0	0	—	—	0,6	30
Этилэобутират	—	9,75	9,24	(8,35)	7,88	7,00	5,96	4,0	0	—	—	—	30
Этилпропиловый эфир	8,9	8,6	18,0	(7,28)	6,88	6,13	5,24	3,76	1,5	—	—	—	32,1

* В скобках указаны значения ($\Delta H_{пар}$) в т. к. положенные в основу расчета, и опытные значения $\Delta H_{пар}$.

** Вычислено по методу, описанному в [151].

*** Среднее значение из рекомендованного и вычисленного по методу, описанному в [151].

*** В [160] найдено ($\Delta H_{пар}$)_н = 7408+7 (182 мм).

*** [161] (значение $P_{кр}$ вычислено).

*** Вычислено по правилу Трутона.

Приближенные значения теплот паробразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль) некоторых неорганических веществ, вычисленные по уравнению (IV, 52)†*

Вещество	Давление												$P_{кр}$
	мм рт. ст.			атм									
	1	10	100	1	2	5	10	20	30	40	50	60	
Аммиак	—	—	(5,94)	(5,57)	(5,38)	(5,06)	(4,73)	(4,30)	3,95	3,65	3,35	3,0	111,3
Бром	—	—	7,5	(7,0)	6,84	6,45	5,95	5,20	4,60	4,05	3,5	2,9	102
Бромистый водород	—	—	—	(4,20) ^{2*}	4,05	3,80	3,51	3,10	2,76	2,45	2,08	1,7	84,0
Гексафторид урана	8,25	8,0	7,62	7,0[168, 169]	6,64	6,04	5,38	4,32	3,26	2,0	—	—	45,5 [170]
Дейтерий	0,35	0,335	0,320	(0,293) [171]	0,279	0,23	0,14	—	—	—	—	—	16,4
Дихлордифторсилан	6,07	5,87	5,62	(5,05) ^{2*}	4,79	4,30	3,74	2,8	1,6	—	—	—	34,5
Дициан	—	—	—	(5,6)	5,36	4,90	4,40	3,68	2,98	2,24	1,3	—	58,2
Йодистый водород	—	—	—	(4,90) ^{2*}	4,74	4,44	4,11	3,60	3,19	2,80	2,36	1,95	81
Ксенон	—	—	3,20	(3,0)	2,87	2,64	2,40	2,01	1,65	1,30	0,85	—	58,0
Озон	—	—	—	(3,00)	2,88	2,67	2,45	2,07	1,68	1,25	0,65	—	54,6 [172]
Оксись азота	—	3,5	3,4	(3,2)	3,08	2,90	2,70	2,40	2,06	1,68	1,25	0,55	64
Селенистый водород	—	—	—	(5,1) ^{2*}	4,91	4,57	4,20	3,70	3,30	2,9	2,5	2,1	~90
Сернистый водород	—	—	—	(4,52) [173]	4,36	4,08	3,76	3,29	2,94	2,58	2,20	1,8	88,9
Тяжелая вода	—	10,80	10,42	(9,90) [174]	9,65	9,25	8,80	8,28	7,85	7,49	7,17	6,86	—
	—	6,56	6,30	6,03	5,75	5,27	4,60	4,05	3,30	2,9	2,35	1,75	214,5 [174]
	—	(70 атм)	(80 атм)	(90)	(100)	(120)	(140)	(160)	(180)	(200)	(210)	(220)	—
Тригидрид	0,405	0,388	0,365	(0,33) [171]	0,310	0,245	0,15	—	—	—	—	—	18,1 [175]
Трихлорфторсилан	6,95	6,8	6,50	(5,9) ^{3*}	5,58	5,02	4,38	3,24	1,8	—	—	—	35,3
Хлористый водород	—	—	3,94	(3,7) ^{3*}	3,58	3,35	3,10	2,75	2,43	2,14	1,82	1,45	81,5
Четырехокись азота	—	8,7	8,48	(8,0) ^{3*}	7,71	7,20	6,64	5,80	5,14	4,50	3,85	3,2	99

1* В скобках указаны значения $(\Delta N_{\text{пар}})$ и т. к. положенные в основу расчета, и значения $\Delta N_{\text{пар}}$ в изученной области. Для тяжелой воды значения $\Delta N_{\text{пар}}$ приводятся при других давлениях (последние указаны в скобках).

2* Среднее значение из рекомендованного и вычисленного по методу, указанному в [151].

3* Вычислено по методу, описанному в [15].

Приближенные значения теплот парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (*ккал/моль*) некоторых органических веществ,
вычисленные по уравнению (IV, 52)[145]*

Вещество	Температура, °C															
	-140	-110	-80	-50	-20	10	25	40	70	100	130	160	190	220	250	t _{кр}
Ацетон	—	—	—	8,50	8,20	7,86	7,70	7,50	7,05	6,52	5,90	5,14	4,08	2,35	—	235,5
втор-Бутиловый спирт	—	—	—	—	—	11,82	11,60	11,37	10,83	10,18	9,36	8,32	7,04	5,55	3,6	265
трет-Бутиловый спирт	—	—	—	—	—	—	—	10,70	10,16	9,52	8,70	7,57	6,12	4,00	—	235
Диметиламин	—	—	7,1	6,90	6,64	6,30	6,08	5,85	5,31	4,51	3,67	1,7	—	—	—	164,5
Диметилсульфид	—	—	—	7,18	6,92	6,65	6,51	6,36	5,98	5,52	4,98	4,35	3,49	2,15	—	229,9
Дихлордиформетан	—	5,57	5,31	5,00	4,67	4,24	3,98	3,68	2,82	1,15	—	—	—	—	—	111,5
1,2-Дихлор-1,1,2,3-тетрафтор-этан	—	—	6,67	6,37	6,03	5,61	5,37	5,08	4,45	3,84	2,3	—	—	—	—	145,7
1,4-Дихлорэтан	—	—	—	—	7,95	7,66	7,50	7,32	6,95	6,55	5,99	5,38	4,70	3,74	1,9	261,5
транс-1,2-Дихлорэтилен	—	—	—	—	7,50	7,25	7,10	6,93	6,59	6,15	5,62	4,96	4,13	3,58	—	243,3
цис-1,2-Дихлорэтилен	—	—	—	7,85	7,78	7,58	7,45	7,30	6,95	6,50	5,97	5,40	4,77	3,94	2,65	271,0
Диэтиламин	—	—	—	—	7,57	7,26	7,08	6,88	6,42	5,90	5,24	4,42	3,36	1,1	—	223
Изобутиловый спирт	—	—	—	—	11,85	11,60	11,48	11,32	10,94	10,42	9,70	8,76	7,58	5,95	3,7	265
Изобутилформат	—	—	—	10,04	9,72	9,38	9,20	9,00	8,38	8,08	7,50	6,82	6,07	5,16	3,7	278,2
Изопропиловый спирт	—	—	—	11,25	10,95	10,65	10,45	10,26	9,82	9,25	8,49	7,50	6,16	4,1	—	235,6
Метантиол	—	6,8	6,62	6,42	6,16	5,94	5,87	5,49	5,16	4,56	3,95	3,12	1,5	—	—	196,8
Метиламин	—	—	7,00	6,70	6,35	5,90	5,62	5,35	4,70	3,96	2,84	—	—	—	—	156,9
Метилбромид	—	—	6,43	6,12	5,95	5,65	5,47	5,10	4,84	4,28	3,58	2,75	0,9	—	—	194
Метилйодид	—	—	—	7,40	7,15	6,88	6,75	6,57	6,23	5,83	5,34	4,70	3,98	3,06	1,2	255
Метилфторид	4,42	4,26	4,02	3,67	3,16	2,39	1,75	0,6	—	—	—	—	—	—	—	44,6
n-Пропиламин	—	—	8,5	8,26	7,98	7,64	7,44	7,23	6,78	6,20	5,55	4,70	3,61	1,5	—	223,8
Тетраметилсилан	—	—	6,85	6,63	6,37	6,02	5,81	5,68	5,05	4,43	3,67	2,55	—	—	—	185
Фосген	—	—	—	—	6,2	5,81	5,60	5,38	4,89	4,30	3,54	2,3	—	—	—	182
Хлороформ	—	—	8,12	7,98	7,80	7,60	7,47	7,32	6,95	6,49	5,97	5,40	4,68	3,60	1,55	262,9
1-Хлор-1,2,2-трифторэтилен	6,08	5,82	5,55	5,24	4,86	4,40	4,12	3,79	2,95	1,2	—	—	—	—	—	105,8 [165]
Этантиол	—	7,2	7,12	7,00	6,82	6,58	6,44	6,28	5,89	5,31	4,84	4,19	3,34	1,5	—	225,5
Этиламин	—	—	—	7,24	6,98	6,66	6,45	6,22	5,88	5,00	4,18	2,97	—	—	—	183
Этилбромид	—	—	7,5	7,3	7,10	6,85	6,70	6,52	6,12	5,84	5,08	4,42	3,54	2,05	—	230,7

Вещество	Температура, °C														$t_{кр}$
	25	40	70	100	130	160	190	220	250	280	310	340	370	400	430
Анилин	—	10,95	10,78	10,58	10,30	9,99	9,83	9,19	8,66	8,02	7,36	6,38	5,80	4,15	—
Бромбензол	10,02	9,92	9,87	9,38	9,04	8,66	8,22	7,74	7,26	6,70	6,02	5,0	3,4	—	—
<i>n</i> -Бутилбензол	11,80	11,65	11,34	11,00	10,58	10,10	9,79	9,04	8,43	~7,7	~6,85	~5,7	~3,7	—	—
<i>n</i> -Бутиловый спирт	11,25	11,12	10,88	10,50	9,98	9,30	8,45	7,37	5,88	3,1	—	—	—	—	—
1,2-Дихлорэтан	8,30	8,14	7,80	7,42	7,00	6,52	5,96	5,23	4,25	2,1	—	—	—	—	—
Диэтилсульфид	9,03	8,83	8,39	7,91	7,38	6,77	6,01	5,12	3,85	1,0	—	—	—	—	—
Изопропилбензол	10,75	10,45	10,10	9,66	9,18	8,57	8,08	7,45	6,74	~5,75	~4,7	~2,6	—	—	—
Йодбензол	—	11,15	10,84	10,76	10,25	9,89	9,48	9,02	8,50	7,92	7,24	6,57	5,76	4,65	3,0
1-Метил-2-этилбензол	11,16	11,02	10,68	10,34	9,90	9,40	8,84	8,20	7,50	6,73	~5,8	~4,5	~2,3	—	—
1-Метил-3-этилбензол	11,06	10,97	10,50	10,08	9,67	9,23	8,72	8,12	7,45	~6,65	~5,6	~4,0	—	—	—
1-Метил-4-этилбензол	10,96	10,76	10,46	10,11	9,70	9,22	8,67	8,07	7,41	~6,60	~5,5	~3,8	—	—	—
Нафталин	—	—	—	11,00	10,73	10,42	10,08	9,66	9,27	8,81	8,27	7,67	~7,0	~6,2	5,2
<i>n</i> -Нонан	11,12	10,92	10,48	10,01	9,46	8,85	8,18	7,42	6,45	~5,1	~2,7	—	—	—	—
<i>n</i> -Пропилбензол	11,08	11,10	10,50	10,08	9,62	9,13	8,54	7,95	7,26	~6,5	~5,4	~3,8	—	—	—
<i>n</i> -Пропилциклогексан	10,55	10,42	10,12	9,78	9,38	8,79	8,34	7,76	~7,1	~6,2	~5,1	~3,1	—	—	—
1,2,3-Триметилбензол	11,40	11,23	10,94	10,60	10,24	9,70	9,33	8,78	8,20	7,46	~6,55	~5,4	~3,6	—	—
1,2,4-Триметилбензол	11,20	11,02	10,70	10,37	9,98	9,54	9,05	8,48	7,90	7,15	~6,1	~4,85	~2,5	—	—
1,3,5-Триметилбензол	11,24	11,02	10,58	10,32	9,90	9,42	8,87	8,14	7,57	~6,8	~5,75	~4,5	—	—	—
Фенол	—	—	—	11,7	11,42	11,10	10,65	10,08	9,42	8,64	7,75	6,72	5,35	3,3	—
Хлорбензол	9,66	9,32	9,23	8,90	8,54	8,10	7,60	7,06	6,42	5,69	4,47	3,05	—	—	—

* Значения $\sim \Delta H_{пар}$ являются ориентировочными, так как соответствующие им значения точек кипения найдены экстраполяцией по уравнению Антуана (коэффициенты уравнения заимствованы из [176]).

Приближенные значения теплот парообразования ΔH пар (*ккал/моль*) некоторых неорганических веществ, вычисленные по уравнению (IV, 52)[145] *

Вещество	Температура, °C															t _{кр}
	-140	-110	-80	-50	-20	10	25	40	70	100	130	160	190	220	250	
Аммиак	—	—	—	5,76	5,39	4,90	4,74	4,48	3,95	3,0	0,8	—	—	—	—	132,3
Бромистый водород	—	—	4,34	4,04	3,68	3,22	2,94	2,65	1,7	—	—	—	—	—	—	90,0
Дифтордихлорсилан	—	5,93	5,64	5,30	4,87	4,33	4,00	3,64	2,62	—	—	—	—	—	—	95,8
Дициан	—	—	—	—	5,58	5,10	4,82	4,52	3,75	2,60	—	—	—	—	—	126,6
Йодистый водород	—	—	—	5,03	4,75	4,41	4,21	3,99	3,46	2,81	1,82	—	—	—	—	150
Оксись азота	3,32 (-160°)	2,99 (-140°)	2,50 (-120°)	1,36 (-100°)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-93
Селенистый водород	—	—	5,49	5,19	4,84	4,41	4,17	3,91	3,28	2,42	0,8	—	—	—	—	138
Сернистый водород	—	—	4,71	4,41	4,04	3,59	3,31	2,96	2,07	—	—	—	—	—	—	100,4
Тяжелая вода	—	10,85 (10°)	10,70 (25°)	10,55 (40°)	10,25 (70°)	9,92 (100°)	9,56 (130°)	9,45 (160°)	8,67 (190°)	8,08 (220°)	7,42 (250°)	6,61 (280°)	5,64 (310°)	~4,15 (340°)	~0,2 (370°)	370,9 [174]
Трихлорфторсилан	—	7,05	6,88	6,66	6,35	5,95	5,70	5,46	4,92	4,24	3,28	1,3	—	—	—	165,3
Хлористый водород	4,14	3,91	3,66	3,44	2,93	2,33	1,91	1,27	—	—	—	—	—	—	—	51,4

* Для окиси азота и тяжелой воды значения ΔH пар приводятся при других температурах (последние указаны в скобках).

В качестве примера укажем на уравнение

$$\Delta G_X = \Delta G_Y, \quad (\text{IV}, 62)$$

в котором $G = S, C_P, H, Z$ и т. д. и которое действительно для однотипных реакций X и Y в сравнительно широком интервале температур. Уравнения (IV, 62) можно рассматривать как предельные случаи (IV, 55) и (IV, 54), справедливые при высокой степени однотипности реакций. В частности, справедливость (IV, 62) для соответствующих высших членов гомологических рядов в органических реакциях [120] связана с тем, что для них энтропия возрастает пропорционально числу вводимых групп CH_2 [180—182]. В таких случаях будет соблюдаться равенство констант равновесия:

$$K_X = K_Y. \quad (\text{IV}, 63)$$

Предельные случаи представляют интерес и в том отношении, что для них связь между значением $\frac{\partial G}{\partial \Pi}$ приобретает наиболее простой вид. Действительно, для уравнения (IV, 49) и (IV, 50) получаем соответственно

$$\frac{\partial G_M}{\partial \Pi} = \frac{\partial G_N}{\partial \Pi} \quad (\text{IV}, 64)$$

и

$$\frac{1}{G_M} \frac{\partial G_M}{\partial \Pi} = \frac{1}{G_N} \frac{\partial G_N}{\partial \Pi}. \quad (\text{IV}, 65)$$

Первое уравнение означает, что производные от свойства по параметру, взятые при одинаковых значениях Π , не зависят от значения G , второе, что эти производные обратно пропорциональны G .

Эти случаи представляют и тот интерес, что поскольку величины $\frac{\partial G}{\partial \Pi}$ берутся при одинаковых значениях Π , то тем самым создается связь четвертого метода с первым и вторым методами сравнительного расчета, где $\Pi = \text{const}$ (см. стр. 250 сл.).

ОБ ОБОСНОВАНИИ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ

Характер расположения точек на G_{II} — G_I -прямых определяется видом $\varphi(\Pi)$ в уравнении (IV, 2). Если можно считать, что $\varphi(\Pi) = \Pi$, т. е. если уравнение (IV, 2) имеет вид

$$G = a + b\Pi, \quad (\text{IV}, 66)$$

то для значений Π , образующих арифметическую прогрессию, расстояние между точками будет одинаковым¹.

Примером (IV, 66) могут служить зависимости различных свойств от температуры, которые справедливы в том или ином (в общем случае сравнительно небольшом) интервале температур.

К ним относятся, в частности, уравнения

$$\Delta H = a + bT, \quad (\text{IV}, 67)$$

$$\Delta Z = a + bT, \quad (\text{IV}, 68)$$

$$C_P = a + bT \quad (\text{IV}, 69)$$

и некоторые другие.

¹ Разумеется, по дискретности расположения точек на прямой $G_N - G_M$ можно судить о характере зависимости G от Π только в тех случаях, когда величины Π образуют закономерный ряд значений (удобнее и нагляднее всего — арифметическую прогрессию).

Если равноотстоящим значениям Π соответствует неравномерное расположение точек на прямой $G_N - G_M$, значит $\varphi(\Pi) \neq \Pi$, т. е. зависимость G от Π не является линейной. К таким свойствам относятся, например, электропроводность ($\Pi = c$), вязкость ($\Pi = t$) и многие другие.

Ранее было уже отмечено (стр. 145), что условием сравнения теплот растворения служит аналогичный характер изменения ΔH от концентрации c . Поэтому, например, сопоставление зависимости ΔH от c для LiBr

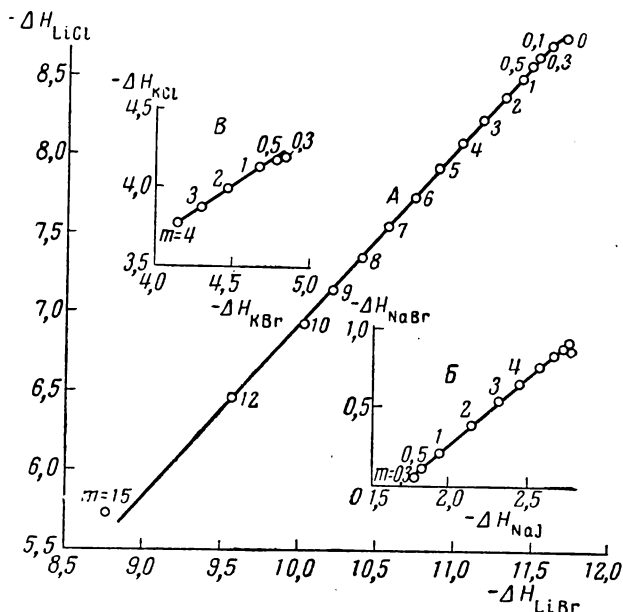


Рис. 131. Взаимосвязь между интегральными теплотами растворения $\Delta H_{\text{вср}}^{\circ}$ (ккал/моль) бромистого и хлористого лития (А), иодистого и бромистого натрия (Б), бромистого и хлористого калия (В) при различных концентрациях [186]

и NaBr (несмотря на то, что Li и Na находятся в одной подгруппе периодической системы элементов) не может привести к удовлетворительным результатам: с увеличением концентрации раствора теплота растворения LiBr непрерывно уменьшается, а теплота растворения NaBr проходит через максимум. Если же сопоставлять растворы с подобными зависимостями $\Delta H = f(c)$, т. е. руководствоваться классификацией К. П. Мищенко и М. З. Прониной [183]¹, детализированной в работе Н. К. Воскресенский и Г. Н. Янковской [184] (см. также [185]), то, как видно из рис. 131, получаются удовлетворительные результаты.

Как и в других методах сравнительного расчета, нельзя обосновывать справедливость того или иного уравнения вида (II, 1) только тем, что оно может быть выведено из какой-либо зависимости. (См., например, стр. 64 сл.)

В качестве примера неправомерного обоснования уравнения четвертого метода сравнительного расчета можно было бы привести следующий. Одной из формул, предложенных для выражения зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Кольрауша

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a \sqrt{c}, \quad (\text{IV}, 70)$$

¹ Увеличение экзотермичности теплового эффекта с ростом концентрации соли качественно объясняется преобладанием процесса сближения противоположно заряженных ионов, тогда как возрастание эндотермичности приписывается определяющей в энергетическом отношении роли дегидратации ионов и процесса разрушения молекулярных ассоциаций воды.

где λ_∞ — электропроводность при бесконечном разбавлении и a — индивидуальная постоянная [187].

Хотя уравнение (IV, 8) непосредственно следует из (IV, 70), однако мотивировать существование (IV, 8) справедливостью (IV, 70) нельзя, так как уравнение Кольрауша описывает опытные данные лишь при очень небольших концентрациях, в то время как линейная зависимость между значениями λ сохраняется и при высоких концентрациях (на два-три порядка больших, чем область применения закона Кольрауша) (см. рис. 119).

Другой пример. Допустим, что температурная зависимость теплоемкости C двух твердых веществ описывается законом Дебая

$$C = \frac{12}{5} \frac{\pi^4}{(T/\theta)^3}, \quad (\text{IV}, 71)$$

где θ — характеристическая температура. Тогда при условии, что $C_N = C_M$, получим уравнение

$$\frac{T_N}{T_M} = \frac{\theta_N}{\theta_M}, \quad (\text{IV}, 72)$$

тождественное уравнению (IV, 53). Аналогичный результат может быть получен и для тех веществ, для которых действительны предельные уравнения В. В. Тарасова [188]. Однако уравнение (IV, 53) во многих случаях оказывается справедливым при температурах более высоких, чем те, при которых справедлив соответствующий предельный закон. Это иллюстрирует рис. 132 на примере температурной зависимости теплоемкости MoO_3 и MoS_2 . Примерно до 50°K (MoO_3) и до 65°K (MoS_2) уравнение В. В. Тарасова

$$C = aT^2 \quad (\text{IV}, 73)$$

оказывается достаточно точным (см. левый верхний угол рис. 132, на котором воспроизведен график из оригинального исследования [189]). Соотношение же (IV, 53) в виде уравнения

$$T_{\text{MoS}_2} = 1,23 T_{\text{MoO}_3}, \quad (\text{IV}, 74)$$

описывает эту зависимость в значительно более широком интервале температур (см. нижнюю часть рис. 132, на котором участок прямой, соответствующий предельному уравнению, выделен жирной линией¹). Возможность применения уравнения (IV, 53) в широком интервале температур, обусловленная сходством структуры MoO_3 (ромбическая слоистая решетка) и MoS_2 (гексагональная слоистая решетка), видна и из графика

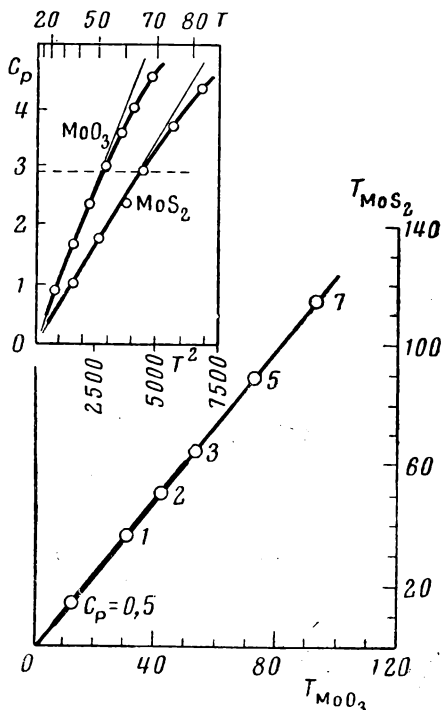


Рис. 132. Взаимосвязь между температурами T ($^\circ\text{K}$), при которых трехокись и сульфид молибдена имеют одинаковую теплоемкость C_p (кал/град·моль) [189]

Жирной линией выделен участок прямой, на котором температурная зависимость теплоемкости описывается предельным уравнением (IV, 71) (см. левый верхний угол чертежа)

¹ Данные по теплоемкости MoO_3 найдены в трех исследованиях [189—191]; мы избрали [189], так как в этой же работе была измерена теплоемкость MoS_2 и мы полагаем, что наиболее целесообразно сравнение значений свойства двух веществ, заимствованных из одного и того же источника.

$C = f(T^2)$, приведенного на рис. 132; значения C , начиная с которых опытные точки не попадают на прямую $C = T^2$, для MoS_2 и MoO_3 примерно одинаковы (они расположены выше пунктира), как одинаков и характер отклонений экспериментальных данных от этих прямых при более высоких температурах.

В некоторых случаях для обоснования различных закономерностей можно обратиться к уравнениям (IV, 49) и (IV, 50).

Так, если в случае сопоставления температур кипения (при одинаковом давлении) будет соблюдаться зависимость (IV, 49), то она примет вид

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_N. \quad (\text{IV}, 75)$$

Если ограничиться областью температур, далеких от критической, т. е. считать, что справедливо приближенное уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\ln P = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT} + \text{const}, \quad (\text{IV}, 76)$$

то уравнению (IV, 75) можно придать вид

$$\left(\frac{\Delta S_{\text{пар}}}{T}\right)_M = \left(\frac{\Delta S_{\text{пар}}}{T}\right)_N. \quad (\text{IV}, 77)$$

Если же соблюдается зависимость (IV, 50), т. е.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \ln T}\right)_M = \left(\frac{\partial P}{\partial \ln T}\right)_N, \quad (\text{IV}, 78)$$

то на основании (IV, 76) получаем

$$(\Delta S_{\text{пар}})_M = (\Delta S_{\text{пар}})_N. \quad (\text{IV}, 79)$$

Уравнение (IV, 79), в соответствии с которым энтропия испарения не зависит от природы вещества, как известно, удовлетворительно соблюдается для высококипящих жидкостей, обладающих близкими свойствами (строение, полярность и т. д.). В применении к 1 молю вещества при $P_M = P_N = 1 \text{ атм}$ это уравнение тождественно правилу Трутона [192]. Как известно, это правило является приближенным, но для сходных веществ (с достаточно большим молекулярным весом) приводит к удовлетворительным результатам. В качестве примера укажем на следующее: для 35 высококипящих алканов $(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.к.}} = 20,6 \text{ э. е.}$ со средним отклонением $\Delta_{\text{ср}} = 0,3 \text{ э. е.}$; если же взять только диметилгептаны, то для них $(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.к.}} = 20,74$, причем $\Delta_{\text{ср}} = 0,12 \text{ э. е.}$ (см. также стр. 335).

Приведем еще несколько примеров, относящихся к химическим взаимодействиям.

Примем $G = \Delta H$ и $P = T$. Тогда при условии соблюдения соотношений (IV, 49) и (IV, 50) получим соответственно

$$(\Delta C_P)_N = (\Delta C_P)_M \quad (\text{IV}, 80)$$

и

$$\left(\frac{\Delta C_P}{\Delta H}\right)_N = \left(\frac{\Delta C_P}{\Delta H}\right)_M. \quad (\text{IV}, 81)$$

Первое равенство означает, например, одинаковое (при равных значениях температур) изменение теплоемкости в реакциях образования различных веществ, второе — неизменность отношения упомянутой характеристики процесса к его тепловому эффекту.

Примем $G = \Delta Z$ и $P = T$. Тогда получим соответственно

$$\Delta S_N = \Delta S_M \quad (\text{IV}, 82)$$

$$\text{и} \quad \frac{\Delta S_N}{\Delta Z_N} = \frac{\Delta S_M}{\Delta Z_M}. \quad (\text{IV}, 83)$$

Из (IV, 69) в связи с термодинамическим уравнением

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{IV}, 84)$$

следует, что

$$\Delta Z_M - \Delta H_M = \Delta Z_N - \Delta H_N \quad (\text{IV}, 85)$$

или

$$\Delta Z_N - \Delta Z_M = \Delta H_N - \Delta H_M. \quad (\text{IV}, 86)$$

Это означает, что величины B_4 в уравнении (IV, 49) для ΔH и ΔZ должны совпадать. Применение для частного случая $G = \Delta H^\circ$ и ΔZ° уравнения (IV, 49) и вытекающих из него зависимостей (IV, 80), (IV, 82) и (IV, 85) для случая однотипных реакций было описано В. А. Киреевым [118, 119].

Уравнение (IV, 86) является предельным случаем уравнения

$$\Delta Z = A_2 \Delta H + B_2, \quad (\text{IV}, 87)$$

тождественного (II, 41). Таким образом, может быть установлена связь между вторым и четвертым методами сравнительного расчета.

Существование ряда приближенных зависимостей вида (IV, 20) можно связать с тем, что для многих характеристик физических и химических превращений справедлива экспоненциальная зависимость G от Π , когда изменению Π в арифметической прогрессии соответствует изменение G в геометрической прогрессии. В частности, речь может идти о соотношении (IV, 2) вида

$$G = a \cdot e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (\text{IV}, 88)$$

в котором Q — энергетическая характеристика процесса, а T — температура.

Действительно, записав (IV, 88) для двух веществ

$$G_M = a_M \cdot e^{\frac{Q_M}{RT}} \quad (\text{IV}, 89)$$

и

$$G_N = a_N \cdot e^{\frac{Q_N}{RT}} \quad (\text{IV}, 90)$$

и решив эти уравнения относительно Π (имея в виду, что сравнение G_N и G_M осуществляется при условии, что $\Pi_N = \Pi_M$), получаем

$$\lg G_N = \frac{Q_N}{Q_M} \lg G_M + \lg a_N - \frac{Q_N \lg a_M}{Q_M}, \quad (\text{IV}, 91)$$

т. е. (IV, 20), в котором

$$A_4 = \frac{Q_N}{Q_M} \quad (\text{IV}, 92)$$

и

$$B_4 = \lg a_N - \frac{Q_N \lg a_M}{Q_M}. \quad (\text{IV}, 93)$$

Ясно, что если для данного свойства зависимость G от Π справедлива не в виде соотношения (IV, 66), а в виде соотношения

$$\lg G = a + b\Pi, \quad (\text{IV}, 94)$$

то замена (IV, 20) на (IV, 1) в общем случае не может дать надежных результатов. Действительно, заменив в точном уравнении

$$\ln y_2 = A \ln y_1 + B \quad (\text{IV}, 95)$$

величину y на $(1 + x)$, получим лишь приближенное равенство

$$x_2 = A'x_1 + B', \quad (\text{IV},96)$$

так как, в соответствии с зависимостью

$$\ln y = \ln (1 + x) = x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots, \quad (\text{IV},97)$$

замена $\ln y$ через x является лишь первым приближением, оправданным при соблюдении условия $x \ll 1$.

Рассмотрим несколько примеров. Температурная зависимость давления насыщенного пара может быть описана приближенным соотношением вида (IV,88):

$$P = a \cdot e^{-\frac{L}{RT}}, \quad (\text{IV},98)$$

из которого вытекает уравнение Киреева (IV,22); в последнем в соответствии с (IV,92)

$$A_4 = \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_N}{(\Delta H_{\text{пар}})_M}. \quad (\text{IV},99)$$

Очевидно также, что в уравнении (IV,31) коэффициент наклона прямой может быть принят равным отношению теплот растворения веществ N и M, аналогично в уравнении (IV,38) — отношению тепловых эффектов соответствующих химических реакций (например, теплот образования двух родственных веществ). В уравнении (IV,23) этот коэффициент равен величине

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_N / (T_{\text{кр}})_N}{(\Delta H_{\text{пар}})_M / (T_{\text{кр}})_M}.$$

В заключение укажем, что соотношение (IV,20) можно рассматривать, как математическое следствие уравнений типа

$$G = a(1 - \tau)^b, \quad (\text{IV},100)$$

$$G = a(G'' - G')^b, \quad (\text{IV},101)$$

$$\text{и} \quad G = a(G')^b \quad (\text{IV},102)$$

$$G = a + b \ln(t_{\text{кр.}} - t) \quad (\text{IV},103)$$

при условии, что для веществ M и N одинаковы значения соответственно τ , $(G'' - G')$ и G' .

Действительно, записав, например, (IV,100) для двух жидкостей M и N, получим

$$\ln G_M = \ln a_M + b_M \ln(1 - \tau_M) \quad (\text{IV},104)$$

и

$$\ln G_N = \ln a_N + b_N \ln(1 - \tau_N). \quad (\text{IV},105)$$

Решив уравнения (IV,102) и (IV,103) относительно $(1 - \tau)$ и приняв $\tau_N = \tau_M$, получаем (IV,20), в котором

$$A_4 = \frac{b_N}{b_M}, \quad (\text{IV},106)$$

$$B_4 = \ln a_N - \frac{b_N \ln a_M}{b_M}. \quad (\text{IV},107)$$

Краткий обзор уравнений вида (IV,100—102) будет дан в следующей главе, так как их можно положить в основу некоторых частных зависимостей пятого метода сравнительного расчета (что, кстати сказать, является иллюстрацией взаимосвязи этих методов).

Отметим лишь, что и в этих случаях нельзя считать, что только вывод уравнения вида (IV,1) [в частности, (IV,20)] из какого-либо уравнения (IV,100—IV,102) является обоснованием первого. Действительно, известно, например, что для расчета внутренней теплоты парообразования l было предложено несколько уравнений вида

$$l = a (I - \tau)^b, \quad (\text{IV},108)$$

являющихся частным примером (IV,100). Однако, в одной работе рекомендовано значение $b = \frac{7}{18}$ [193], в другой $\frac{2}{5}$ [194], в третьей $\frac{1}{3}$ [195]. Но это, конечно, не означает, что в основе уравнения

$$l_N = A_4 l_M + B_4 \quad (\text{IV},109)$$

лежат все три уравнения вида (IV,108) или же именно то, в котором, скажем, $b = \frac{7}{18}$.

Еще одно соображение. Уравнения (IV,21) и (IV,22) можно вывести из приближенного уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT^2} \quad (\text{IV},110)$$

в сочетании соответственно с уравнениями

$$(\Delta H_{\text{пар}})_N = A_4 (\Delta H_{\text{пар}})_M$$

$$(T_N = T_M) \quad (\text{IV},111)$$

и

$$(\Delta S_{\text{пар}})_N = A_4 (\Delta S_{\text{пар}})_M$$

$$(P_N = P_M), \quad (\text{IV},112)$$

являющимися, в свою очередь, частными примерами предельного случая соотношения (IV, 1). Казалось бы, уравнения (IV, 21) и (IV,22) должны давать большую погрешность, чем уравнения (IV, 111) и (IV, 112). В действительности же наблюдается обратное, т. е. заведомо приближенное допущение мало отражается на результатах расчета. На одном примере это показано на рис. 133; в то время, как (IV, 21) приводит к хорошим результатам до 5 атм и к удовлетворительным — до 30 атм, уравнение (IV, 111) дает мало удовлетворительные результаты.

В качестве другого примера укажем на уравнение вида (IV, 101)

$$\Delta U_{\text{пар}} = a (\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}})^b, \quad (\text{IV},113)$$

рассмотренное Бенсоном [196, 197]. Приняв на всем протяжении равновесной кривой $b = \frac{5}{3}$, по мере приближения к критической точке мы обнаружили бы, что расхождение между левой и правой частями (IV, 113) возрастает¹. Если же обратиться к зависимости

$$\ln (\Delta U_{\text{пар}})_N = A_4 \ln (\Delta U_{\text{пар}})_M + B_4, \quad (\text{IV},114)$$

то окажется, что она обладает удовлетворительной точностью вплоть до критической точки. Указанные же отклонения выразятся в том, что расстояния между точками на прямой

$$\ln (\Delta U_{\text{пар}})_N = f \ln (\Delta U_{\text{пар}})_M$$

¹ Для уточнения Бенсон предложил перейти в этой области к значению $b = 2$.

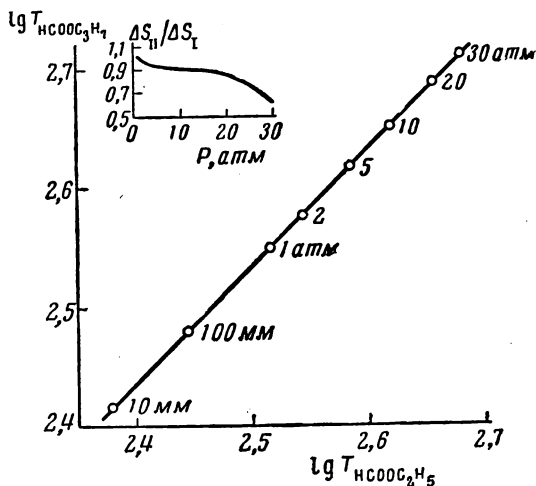


Рис. 133. Взаимосвязь между температурами кипения T ($^{\circ}\text{K}$) этилформиата и пропилформиата при различных давлениях [4]

вблизи критической точки станут иными (разумеется, при условии постоянства значения $\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}}$).

Следует обратить внимание на то, что известны случаи, когда для одной и той же зависимости предлагается несколько уравнений. Примером могут служить уравнения (IV, 11), (IV, 21), (IV, 22) и (IV, 28); к ним можно присоединить уравнения (IV, 23) и (IV, 29). Все эти уравнения выражают взаимосвязь между температурой кипения и давлением (сухого насыщенного пара). В подобных случаях относительная точность уравнений различна и она легко определяется на основании анализа надежности тех допущений, которые лежат в их основе.

Обоснованию (IV, 1) для ряда случаев посвящено исследование К. Ф. Павлова [198, 199]. Условия применения обобщенного правила Дюринга рассмотрены Г. И. Микулиным [200].

ОБ УТОЧНЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

Ряд рассмотренных в предпоследнем разделе уравнений, являющихся частными примерами предельных соотношений вида (IV, 49) или (IV, 50), можно уточнить. Рассмотрим эту возможность на некоторых примерах, относящихся к химическим реакциям.

Так, для учета небольших изменений разности соответствующих характеристик химических процессов или их отношения, т. е. значений B_4 в (IV, 54) и A_4 в (IV, 55), В. А. Киреев рекомендовал метод двойного сравнения [127]. Этот метод основан на сравнении данной пары реакций (или соединений) с аналогичной ей другой парой реакций (или соединений). Введем обозначения

$$\Delta G_{AX} - \Delta G_{BX} = a_X, \quad \Delta G_{AY} - \Delta G_{BY} = a_Y \quad (\text{IV}, 115)$$

и будем считать, что

$$(a_X)_T = (a_X)_{T_1} + \Phi_X(T), \quad (\text{IV}, 116)$$

$$(a_Y)_T = (a_Y)_{T_1} + \Phi_Y(T).$$

Для однотипных реакций можно принять, что

$$\Phi_X(T) = \Phi_Y(T). \quad (\text{IV}, 117)$$

Тогда получим

$$[(\Delta G_{AX})_T - (\Delta G_{BX})_T] - [(\Delta G_{AY})_T - (\Delta G_{BY})_T] = (a_X)_{T_1} - (a_Y)_{T_1}, \quad (\text{IV}, 118)$$

или

$$(\Delta G_T - \Delta G_{T_1})_{AX} - (\Delta G_T - \Delta G_{T_1})_{BX} = (\Delta G_T - \Delta G_{T_1})_{AY} - (\Delta G_T - \Delta G_{T_1})_{BY}. \quad (\text{IV}, 119)$$

Для расчета по (IV, 118) или (IV, 119) необходимо располагать соответствующими данными не для одной, а для трех реакций, однако эти уравнения обладают значительно большей точностью и применимы в более широком интервале температур, при этом не только к однотипным реакциям, но и к однотипным веществам. Для последних уравнение (IV, 119) принимает вид

$$(G_T - G_{T_1})_{AX} - (G_T - G_{T_1})_{BX} = (G_T - G_{T_1})_{AY} - (G_T - G_{T_1})_{BY}. \quad (\text{IV}, 120)$$

Аналогичные соотношения получаются при уточнении (IV, 56), например,

$$\frac{(G_T - G_{T_1})_{AX}}{(G_T - G_{T_1})_{BX}} = \frac{(G_T - G_{T_1})_{AY}}{(G_T - G_{T_1})_{BY}}. \quad (\text{IV}, 121)$$

Наряду с применением метода двойного сравнения к изоструктурным неорганическим соединениям возможно сопоставлять ход ΔG в двух парах подобных реакций и между органическими веществами, например в реакциях одной пары из первых членов гомологического ряда, обладающих сходным строением, и в реакциях аналогичной пары другого гомологического ряда или того же ряда, но с другим типом строения.

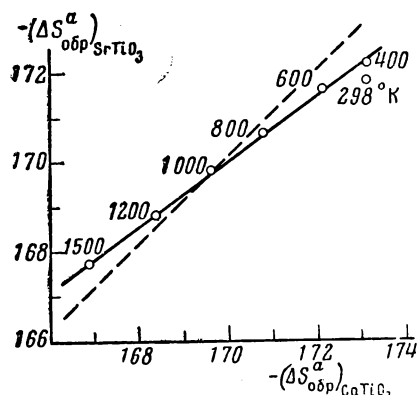


Рис. 134. Взаимосвязь между атомарными энтропиями образования $\Delta S_{\text{обр}}^a$ (э.е.) метатитанатов кальция и стронция при различных температурах (пунктирная линия соответствует уравнению (IV, 54)) [201]

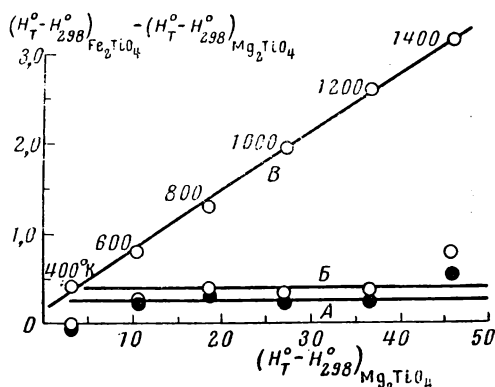


Рис. 135. Взаимосвязь между энтальпиями $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ (ккал/моль) ортотитанатов магния и железа при различных температурах [201]; А — по уравнению (IV, 120); В — по уравнению (IV, 121); В — по уравнению (IV, 123)

Возможен и другой путь уточнения — переход от уравнения (IV, 49) или (IV, 50) к (IV, 1). Так, вместо уравнения (IV, 54) или (IV, 55) или (IV, 56) можно применить соответственно соотношения

$$\Delta G_Y^0 = A_4 \Delta G_X^0 + B_4 \quad (\text{IV}, 122)$$

и

$$(G_T^0 - G_{T_1}^0)_N = A_4 (G_T^0 - G_{T_1}^0)_M + B_4. \quad (\text{IV}, 123)$$

На рис. 134 второй способ уточнения показан на примере атомарных энтропий образования двух сходных веществ; пунктирная прямая соответствует уравнению (IV, 54).

На рис. 135 оба способа уточнения иллюстрируются на примере температурной зависимости энтальпии изоструктурных титанатов магния и железа. Линии А и В отвечают соответственно уравнениям (IV, 120) и (IV, 121), линия В — уравнению (IV, 123), так как в соответствии с последним разность в значениях $(G_T^0 - G_{T_1}^0)$ для двух веществ должна быть линейной функцией этого же свойства для любого из них.

В ряде случаев второй способ приводит к несколько более точным результатам, позволяя в количественной форме выразить некоторое изменение с температурой разностей, входящих в (IV, 119) и (IV, 120) (см. рис. 136).

О ВЫБОРЕ СТАНДАРТНОГО ВЕЩЕСТВА

Надежность вычислений по описанному методу в общем случае определяется не только точностью уравнения, но и выбором стандартного вещества. Чувствительность результатов расчета к виду стандартного вещества зависит от природы свойства и условий сопоставления. В некоторых случаях удовлетворительные результаты получаются лишь при выборе в качестве стандартного вещества, близкого к изучаемому.

Так, допущения, лежащие в основе уравнений (IV, 11), (IV, 21) и (IV, 22), являются наиболее строгими для веществ, близких по составу, строению и летучести. Поэтому, например, уравнение (IV, 11) дает неудовлетворительные результаты при сопоставлении температур кипения $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и H_2O , но для пары $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ — $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ приводит к хорошим результатам в широком интервале давлений. В большинстве случаев можно говорить лишь об уменьшении точности вычислений при неудачном выборе стандартного вещества. Наконец, можно назвать уравнения, результат расчета по которым практически не зависит от природы стандартного вещества. К последним относится, в частности, приближенная зависимость (IV, 52).

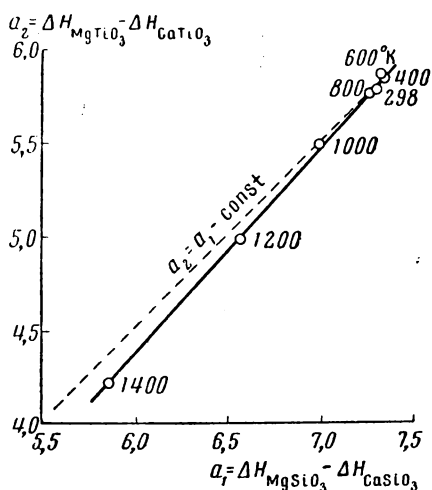


Рис. 136. Взаимосвязь между разностью теплот образования a (ккал/моль) силикатов и титанатов магния и кальция при различных температурах [200]

Необязательность в общем случае условия сходства сравниваемых веществ является характерной чертой четвертого метода сравнительного расчета; она обусловлена тем, что зависимость одного и того же свойства от параметра условий должна быть подобной для самых различных веществ.

Условие одинакового агрегатного состояния также не является обязательным во всех случаях. Действительно, например, характер температурной зависимости давления насыщенного пара над твердыми и жидкими веществами будет одним и тем же. Поэтому можно сравнивать тем-

пературу кипения одного вещества с температурой возгонки другого. При подобном сопоставлении нужно следить за тем, чтобы в изучаемом интервале не было бы фазовых превращений.

Применяя четвертый метод сравнительного расчета к растворам, следует помнить, что в ряде случаев сопоставление может оказаться не очень точным. Так, сравнивая значения удельных электропроводностей χ солевых расплавов при одинаковой температуре, надо помнить, что характер влияния T на χ зависит от типа диаграммы плавкости: для твердых растворов уравнение

$$\lg \chi = A - \frac{B}{T} \quad (\text{IV}, 124)$$

справедливо вплоть до температуры кристаллизации; для систем с эвтектикой — выше температур плавления компонентов; для промежуточных систем наблюдаются небольшие отклонения от этого уравнения [202].

О выборе стандартного вещества см. также стр. 148 и 341.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1132 (1955).
2. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1328 (1955).
3. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 1104 (1956).
4. М. Х. Карапетьянц. Докт. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957.
5. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, 1931—1933.
6. O. R. Quayle. Chem. Revs., 53, 439 (1953).
7. А. С. Свердлин, И. И. Годнев. Ж. физ. химии, 27, 1580 (1958).
8. W. M. Jones, J. Gordon, E. A. Long. J. Chem. Phys., 20, 695 (1952).

9. E. R. Kennedy, B. H. Sage, W. N. Lacey. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 28, 718 (1936).
10. B. H. Sage, W. N. Lacey. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 30, 673 (1938).
11. Н. Н. Дрозин. *Ж. физ. химии*, 37, 1292 (1963).
12. А. Н. Никитина, В. М. Сафонов. *Ж. физ. химии*, 29, 356 (1955).
13. A. U. Christensen, K. C. Conway, K. K. Kelley. *US Dept. of Interior Bur. Mines, Rept. of Investigation*, 5665, Wash., 1960.
14. P. W. Bridgman. *Phys. Rev.*, 60, 351 (1941).
15. П. Бриджмен. *Физика высоких давлений*. М.—Л., ОНТИ, 1935.
16. М. Г. Гоникберг. *Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях*. М., Изд-во АН СССР, 1953.
17. Л. В. Верещагин, Н. А. Юзefович. *Ж. физ. химии*, 36, 969 (1962).
18. И. М. Роднянский, И. С. Галинкер. *Докл. АН СССР*, 105, 115 (1955).
19. И. И. Рузавин. *Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева*, 1954.
20. Г. Харпед, Б. Оуэн. *Физическая химия растворов электролитов*. М., ИЛ, 1952.
21. И. В. Персиянова. *Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева*, 1955.
22. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, 32, 1675 (1958).
23. G. Jones, M. Doole. *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2245 (1930).
24. E. Dühring. *Neue Grundgesetze zur rationelle Physik und Chemie*. Leipzig, 1878, S. 70; цит. по [67].
25. U. Dühring. *Ann. Phys.*, 11, 163 (1881).
26. R. Clausius. *Die mechanische Wärmetheorie*. S. 387.
27. E. Colot. *Compt. rend.*, 114, 653 (1892).
28. W. Herz. *Z. Elektrochem.*, 25, 45 (1919).
29. Lewis, Weber. *Ind. Eng. Chem.*, 14, 486 (1922); цит. по [31].
30. Adamson. *Manch. Mem.*, 76, 1 (1932).
31. A. R. Carr, D. W. Murphy. *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 116 (1929).
32. W. Herz. *Z. Elektrochem.*, 24, 48 (1918).
33. C. von Rechenberg. *Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis*. 2 Aufl., Leipzig, 1923.
34. W. Herz. *Z. Elektrochem.*, 24, 333 (1918).
35. R. Lorenz. *Z. anorg. allg. Chem.*, 138, 104 (1930).
36. R. Lorenz. *Z. anorg. allg. Chem.*, 138.
37. J. A. M. van Limpt. *Z. anorg. allg. Chem.*, 189, 287 (1930).
38. R. Lorenz. *Z. anorg. allg. Chem.*, 179, 293 (1929).
39. E. A. Ravenscroft. *Ind. Eng. Chem.*, 21, 1203 (1929).
40. R. Lorenz, W. Herz. *Z. anorg. allg. Chem.*, 143, 336 (1925).
41. C. C. Monrad. *Ind. Eng. Chem.*, 21, 139 (1929).
42. F. T. Biley, K. C. Baily. *Proc. Roy. Soc. Irish Acad.*, B38, 450 (1929).
43. A. M. McLaren White. *Ind. Eng. Chem.*, 22, 230 (1930).
44. J. B. Maxwell. *Ind. Eng. Chem.*, 24, 502 (1932).
45. J. M. Schultz. *Ind. Eng. Chem.*, 21, 557 (1929).
46. R. Lautié. *Bull. Soc. chim. France*, N 1—2, 86 (1947).
47. L. A. Cosgrove, P. E. Snyder. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3102 (1953).
48. F. A. Henglein. *Z. Elektrochem.*, 26, 431 (1920).
49. F. A. Henglein. *Z. anorg. allg. Chem.*, 114, 234 (1920).
50. F. A. Henglein. *Z. phys. Chem.*, 98, 1 (1921).
51. Li Yun-hua. *J. Chinese Chem. Soc.*, 2, 108 (1934).
52. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 2, 233 (1931).
53. В. А. Киреев. *Ж. прикл. химии*, 1, 1 (1934).
54. V. Kirejew. *Z. anorg. allg. Chem.*, 201, 221 (1931).
55. V. Kirejew. *Z. anorg. allg. Chem.*, 197, 350 (1931).
56. R. Lautié. *Bull. Soc. Chim. France*, N 5—6, 503 (1947).
57. M. A. Leduc. *Compt. rend.*, 156, 65 (1913).
58. В. А. Киреев. *Кокс и химия*, 3, № 8, 56 (1933).
59. В. А. Киреев. *Нефтяное хозяйство*, № 2, 67 (1934).
60. D. H. Gordon. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 35, 851 (1943).
61. D. F. Othmer. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 34, 1072 (1942).
62. А. М. Мамедов. *Азерб. нефтяное хозяйство*, № 2, 20 (1953).
63. D. F. Othmer, S. Josefowitz, A. E. Schmutzler. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 883 (1948).
64. D. F. Othmer, S. Josefowitz, A. E. Schmutzler. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 886 (1948).
65. D. F. Othmer, R. D. Beattie. *Petrol. Refiner*, 31, 129 (1952).
66. J. M. Smith. *Ind. Eng. Chem.*, 46, 947 (1954).
67. J. P. Partington. *An advanced treatise on Physical Chemistry*. Vol. I, II. London. 1949, 1951.
68. W. Ramsay, S. Young. *Phil. Mag.*, 20, 515 (1885).
69. W. Ramsay, S. Young. *Phil. Mag.*, 21, 33 (1886).

70. W. Ramsay, S. Young. *Phil. Mag.*, 22, 32 (1886).
71. W. Ramsay, S. Young. *Z. phys. Chem.*, 1, 237 (1887).
72. W. E. Ayrton, J. Perry. *Phil. Mag.*, 21, 259 (1886).
73. Я. П. Беркман. *Укр. хим. ж.*, 1, 553 (1925).
74. E. R. Cox. *Ind. Eng. Chem.*, 15, 592 (1923).
75. J. D. Everett. *Phil. Mag.*, 4, 335 (1902).
76. A. Findlay. *Proc. Roy. Soc.*, 69, 471 (1902).
77. R. Laubié. *Bull. Soc. chim. France*, 9, 787 (1942).
78. Magnus. *Ann. Phys.*, 61, 223 (1844); цит. по [80].
79. Magnus. *Ann. chim. phys.*, (3), 12, 69 (1844).
80. A. Winkelmann. *Handbuch der Physik*, II, 2, 733, 1896.
81. S. A. Moss. *Phys. Rev.*, 16, 356 (1903).
82. S. A. Moss. *Phys. Rev.*, 25, 453 (1907).
83. S. A. Moss. *Phys. Rev.*, 26, 439 (1908).
84. L. Seglin. *Ind. Eng. Chem.*, 38, 402 (1946).
- 84a. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, 32, 306 (1958).
85. E. M. Baker, E. E. Pettibone. *Ind. Eng. Chem.*, 21, 562 (1929).
86. E. M. Baker, W. H. Waite. *Chem. Met. Eng.*, 25, 1137 (1921).
87. E. M. Baker, W. H. Waite. *Chem. Met. Eng.*, 25, 1174 (1921).
88. E. M. Baker, W. H. Waite. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 13, (2), 223 (1920).
89. A. R. Carr, R. E. Townsend, W. L. Badger. *Ind. Eng. Chem.*, 17, 643 (1925).
90. E. H. Leslie, A. R. Carr. *Ind. Eng. Chem.*, 17, 810 (1925).
91. C. C. Monrad, W. L. Badger. *Ind. Eng. Chem.*, 21, 40 (1929).
92. E. J. Roehl. *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1320 (1938).
93. R. L. Harris. *Ind. Eng. Chem.*, 24, 455 (1932).
94. J. H. Perry, E. R. Smith. *Ind. Eng. Chem.*, 25, 195 (1933).
95. L. Kaiser. *Compt. rend.*, 242, 1314 (1956).
96. И. Н. Кузьминых, М. Д. Бабушкина. *Ж. прикл. химии*, 21, 1488 (1956).
97. V. Kireeff. *Z. anorg. allg. Chem.*, 207, 350 (1931).
98. D. F. Othmer. *Chem. Metall. Eng.*, 47, 551 (1940).
99. D. F. Othmer. *Chem. Metall. Eng.*, 47, 631 (1940).
100. D. F. Othmer. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 32, 841 (1940).
101. S. Josefowitz, D. F. Othmer. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 739 (1948).
102. V. Kirejew. *Z. Elektrochem.*, 39, 268 (1933).
103. В. А. Киреев. *Ж. общ. химии*, 3, 622 (1933).
104. R. Gilmont, Th. Roszkowski, D. F. Othmer. *Petrol. Refiner*, 32, 167 (1953).
105. A. I. Johnson, Huang Chen-jung, Kwei Ti-kang. *Canad. J. Technol.*, 32, 127 (1954).
106. Е. И. Ахумов, Б. Я. Розен. *Докл. АН СССР*, 85, 363 (1952).
107. Е. И. Ахумов. *Ж. физ. химии*, 27, 1760 (1953).
108. Е. И. Ахумов. *Ж. неорг. химии*, 3, 456 (1958).
109. Е. И. Ахумов. Исследование пересыщенных водных растворов солей. Труды Всес. научно-исслед. ин-та галургии, вып. XLII. Л., Госхимиздат, 1960.
110. C. E. Birchenall, C. H. Cheng. *J. Metall.*, 1, 428 (1949).
111. H. W. Rayson, W. A. Alexander. *Acta metallurg.*, 8, 833 (1960).
112. Е. И. Ахумов, Б. Я. Розен. *Ж. физ. химии*, 32, 2094 (1958).
113. Selected values of physical and thermodynamical properties of hydrocarbons and related compounds, by F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel. Pittsburgh, Carnegie Press, 1953.
114. С. И. Скляренок, Б. А. Сахаров. *Ж. физ. химии*, 21, 97 (1947).
115. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко. *Ж. физ. химии*, 28, 1987 (1954).
116. Б. В. Стрижков, А. В. Лапицкий, Л. Г. Власов, А. И. Цветков. *Докл. АН СССР*, 133, 1347 (1960).
117. J. Johnston. *Z. phys.*, 62, 330 (1908).
118. В. А. Киреев. В кн.: Сборник работ по физической химии. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 181; *Acta phys.-chim. URSS*, 20, 905 (1945).
119. В. А. Киреев. В кн.: Сборник работ по физической химии. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 197; *Acta phys.-chim. URSS*, 21, 159 (1946).
120. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 28, 372 (1954).
121. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 28, 568 (1954).
122. В. А. Киреев. *Усп. химии*, 23, 921 (1954).
123. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 34, 945 (1960).
124. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 35, 1393 (1961).
125. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 36, 2547 (1962).
126. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 37, 211 (1963).
127. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 37, 452 (1963).
128. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, 37, 1381 (1963).

129. В. А. Киреев. Ж. общ. химии, 33, 724 (1963).
130. В. А. Киреев. Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1955.
131. D. F. Othmer, A. H. Luley. Ind. Eng. Chem., 38, 408 (1946).
132. И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, Н. П. Ртищева. Ж. физ. химии, 32, 2532 (1958).
133. A. W. Porter. Phil. Mag., 23, 458 (1912).
- 133a. A. M. Rente, F. E. Seuffert. Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., 26, 550 (1934).
134. A. R. Carr, T. Wolczynski. J. Am. Chem. Soc., 56, 2541 (1936).
135. D. E. Holcomb, G. G. Brown. Ind. Eng. Chem., 34, 590 (1942).
136. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 32, 1763 (1958).
137. R. Gorali. J. Indian Chem. Soc., 20, 183 (1943).
138. R. Gorali. J. Indian Chem. Soc., 24, 279 (1947).
139. E. I. Achumow, E. W. Pylkova. Freiburger Forschungshefte, A123, 251 (1958).
140. С. С. Чин. Ж. физ. химии, 26, 960 (1952).
141. С. С. Чин. Ж. физ. химии, 26, 1225 (1952).
142. М. Д. Гавриш, И. С. Галинкер. Докл. АН СССР, 102, 89 (1955).
143. М. Х. Карапетьянц. Хим. промыш., № 6, 21 (1945).
144. М. Х. Карапетьянц. Нефтяное хозяйство, № 10, 50 (1947).
145. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 32, 554 (1958).
146. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 14, 3 (1951).
147. М. Х. Карапетьянц. Теплоты испарения низших углеводородов C_1-C_4 . — В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 4. Под ред. М. Д. Тиличеева. М., Гостоптехиздат, 1952, гл. XII.
148. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Теплоты испарения углеводородов C_5-C_8 . — В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 5. Под ред. М. Д. Тиличеева. М., Гостоптехиздат, 1954, гл. XVI.
149. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Теплоты испарения углеводородов C_9-C_{10} . — В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 6. Под ред. М. Д. Тиличеева. М., Гостоптехиздат, 1957, гл. XIX.
150. А. П. Клименко, А. А. Петрушенко, Ю. А. Васнецов, Г. И. Выходский. Термодинамические свойства легких соединений парафинового ряда. Киев, Изд-во АН СССР, 1960.
151. М. Х. Карапетьянц. Ж. прикл. химии, 26, 432 (1953).
152. К. А. Кобе, R. E. Lynn. Chem. Revs., 52, 117 (1953).
153. Д. Р. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., ИЛ, 1949.
154. Справочник химика, т. 1. М., Госхимиздат, 1951.
155. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Levine, J. Jaffe. Selected values of chemical and thermodynamical properties, Natl. Bur. Stand., Circ. 500, Washington, 1952.
156. N. S. Osborne, D. C. Ginnings, J. Res. Natl. Bur. Stand., 39, 453 (1947).
157. C. A., 45, 1705 (1951).
158. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 2218 (1956).
159. R. Singh, L. W. Shemilt. J. Chem. Phys., 23, 1370 (1955).
160. J. C. M. Li, K. S. Pitzer. J. Am. Chem. Soc., 78, 1077 (1956).
161. H. E. Clements, K. V. Wise, S. E. J. Johnson. J. Am. Chem. Soc., 75, 1593 (1953).
162. E. Schröder. Z. phys. Chem., B49, 271 (1941).
163. K. S. Pitzer, W. D. Winn. J. Am. Chem. Soc., 63, 3313 (1941).
164. C. J. Walters, J. M. Smith. Chem. Eng. Progr., 48, 337 (1952).
165. G. D. Oliver, J. W. Grisard, C. W. Cunningham. J. Am. Chem. Soc., 73, 5719 (1951).
166. K. V. Wise. J. Am. Chem. Soc., 76, 3094 (1954).
167. D. L. Fiske. Refrig. Eng., 57, 336 (1949).
168. D. R. Llewellyn. J. Chem. Soc., 1953, 28.
169. F. I. Havlíček. Z. Naturforsch., 11a, 99 (1956).
170. G. D. Oliver, H. T. Milton, J. W. Grisard. J. Am. Chem. Soc., 75, 2827 (1953).
171. E. R. Grilly. J. Am. Chem. Soc., 73, 843 (1951).
172. A. C. Jenkins, C. M. Birdsall. J. Chem. Phys., 20, 1158 (1952).
173. A. M. Clark, A. H. Cockett, H. S. Eisner. Proc. Roy. Soc., (L.), A209, 408 (1951).
174. G. D. Oliver, J. W. Grisard. J. Am. Chem. Soc., 78, 561 (1956).
175. A. S. Friedman, D. White, H. L. Johnston. J. Chem. Phys., 19, 126 (1951).
176. М. Д. Тиличев. Давление насыщенных паров углеводородов C_9-C_{40} . — В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 4. Под ред. М. Д. Тиличеева. М., Гостоптехиздат, 1952, гл. XIII.

177. E. Erdős, C. Černý. Collect. Czechosl. Chem. Communic., 19, 189 (1954).
178. Б. С. Эльянов, М. Г. Гоникберг. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 934.
179. Б. С. Эльянов, М. Г. Гоникберг. Ж. физ. химии, 36, 604 (1962).
180. E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 37, 51 (1946).
181. W. J. Taylor, D. D. Wagman, M. G. Williams, K. S. Pitzer, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 37, 95 (1946).
182. J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 36, 559 (1946).
183. К. П. Мищенко, М. З. Пронина. Ж. общ. химии, 6, 85 (1936).
184. Н. К. Воскресенская, Г. Н. Янковская. В кн.: Сборник работ по физической химии, М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 263.
185. А. М. Пономарева. Автореф. канд. дисс. Л., ЛХТИ им. Ленсовета, 1951.
186. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л., Госхимиздат, 1955.
187. F. Kohlrausch, L. Holborn. Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, Teubner, 1916.
188. В. В. Тарасов. Докл. АН СССР, 46, 117 (1945).
189. D. F. Smith, D. Brown, A. S. Dworkin, D. J. Sasmore, E. R. van Artsdalen. J. Am. Chem. Soc., 78, 1533 (1956).
190. L. A. Cosgrove, P. E. Snyder. J. Am. Chem. Soc., 75, 1227 (1953).
191. H. Seltz, F. J. Dunkerley, B. J. DeWitt. J. Am. Chem. Soc., 65, 600 (1943).
192. F. Trouton. Phil. Mag., 18, 54 (1884).
193. W. J. Jones, S. T. Bowden. Phil. Mag., 37, 480 (1946).
194. Winter. J. Phys. Chem., 32, 576 (1928); цит. по [67].
195. M. Thiesen. Verhandl. d. D. phys. Gesellschaft, 16, 80 (1897).
196. S. W. Benson. J. Chem. Phys., 15, 367 (1947).
197. S. W. Benson. J. Chem. Phys., 15, 866 (1947).
198. К. Ф. Павлов. Ж. хим. пром. 13, 327 (1936); К. Ф. Павлов. Исследования в области процессов и аппаратов химической технологии, сборник статей. Труды ЛХТИ им. Ленсовета, вып. XVI. Л.—М., Госхимиздат, 1947, стр. 19.
199. К. Ф. Павлов. Исследования в области процессов и аппаратов химической технологии, сборник статей.— Труды ЛХТИ им. Ленсовета, вып. 16. М.—Л., Госхимиздат, 1947, стр. 53.
200. Г. И. Микulin. В сб.: Работы по технологии соды. Труды НИИ основной химии, т. 13. Л., Госхимиздат, 1961, стр. 53.
201. F. D. Rossini, P. A. Cowie, F. O. Ellison, C. C. Brown. Properties of Titanium. Compounds and Related Substances (with Appendix by M. C. Arsem). ONR. Report ACR-17. Washington, Oct., 1956.
202. Б. Ф. Марков, А. М. Тарасенко. Ж. физ. химии, 32, 1333 (1958).

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ДВУХ СВОЙСТВ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ПАРАМЕТРА УСЛОВИЙ

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах были описаны методы сравнительного расчета, основанные на сопоставлении значений свойств нескольких веществ: одного свойства в первом, третьем и четвертом методах и двух свойств во втором методе.

Теперь рассмотрим способ вычисления, основанный на сравнении двух свойств одного вещества; ему соответствует соотношение

$$G'' = A_5 G' + B_5, \quad (\text{V}, 1)$$

в котором два свойства G' и G'' одного вещества сравниваются в обычных или функциональных шкалах [1—3]. Как и в случае четвертого метода сравнительного расчета, (V, 1) часто справедливо в виде соотношения

$$\lg G'' = A_5 \lg G' + B_5, \quad (\text{V}, 2)$$

в котором значения G' и G'' сопоставляются в логарифмических шкалах.

Справедливость соотношения (V, 1) можно связать с условием соблюдения уравнений

$$\text{и} \quad G' = a + b'\varphi(\Pi) \quad (\text{V}, 3)$$

$$G'' = a + b''\varphi(\Pi), \quad (\text{V}, 4)$$

а соотношение (V, 2) — с условием соблюдения уравнений

$$\text{и} \quad \lg G' = a' + b'\varphi(\Pi) \quad (\text{V}, 5)$$

$$\lg G'' = a'' + b''\varphi(\Pi). \quad (\text{V}, 6)$$

ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

К свойствам индивидуальных веществ, описываемым соотношением (V, 1), относятся удельный объем V жидкости и ее текучесть ϕ . Полагая, что зависимость этих свойств от температуры можно выразить уравнениями (V, 3) и (V, 4), получаем

$$V = A_5 \phi + B_5. \quad (\text{V}, 7)$$

Здесь ϕ и V сравниваются при одинаковых температурах. Легко видеть, что уравнение (V, 7) является видоизмененной записью уравнения А. И. Бачинского [4, 5, 6, 7]

$$\eta = \frac{a}{V - b}, \quad (\text{V}, 8)$$

где η — вязкость.

Уравнение, подобное (V, 7), в котором V — удельный объем жидкости и $B_5 = 0$, было рассмотрено в [8]. Однако пропорциональность между V и ϕ , мотивированная допущением, что при $V = 0$ и $\phi = 0$, не приводит к удовлетворительному совпадению с опытом. В работе [9] уравнение (V, 7) применено для расплавленных хлоридов ме-

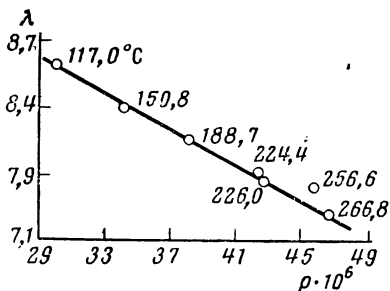


Рис. 137. Взаимосвязь между удельным сопротивлением ρ (ом·см⁻¹) и теплопроводностью λ свинца при различных температурах [11]

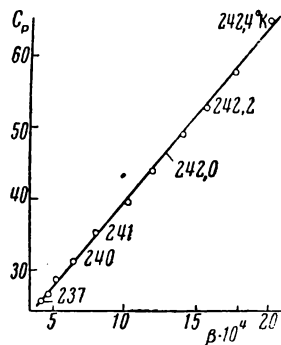


Рис. 138. Взаимосвязь между коэффициентами расширения β (град⁻¹) и теплоемкостью C_p (кал/град·моль) хлористого аммония при различных температурах [13]

таллов. В этой же работе уравнение вида (V, 1) было рекомендовано для $G' = V$ и $G'' = \Delta$, где V — свободный объем и Δ — коэффициент диффузии ионов указанных веществ.

Линейная зависимость между текучестью и поверхностным натяжением наблюдается при условии, если в (V, 1) принять, $G' = \phi$ и $G'' = \sigma^{-1/4}$ [10].

Другим примером соотношения (V, 1) может служить приближенное уравнение

$$\lambda = A_5 \rho_{эл} + B_5, \quad (\text{V}, 9)$$

в котором при одинаковой температуре сопоставляются электрическое сопротивление и теплопроводность металла [10a] и которое можно рассматривать как результат примерно антибатного хода этих свойств с температурой (поэтому в нем $A_5 < 0$). На одном примере уравнение (V, 9) иллюстрируется рис. 137. Очевидно, оно не может охватить широкий интервал температур; не приходится говорить о высоких и низких температурах, так как первые ограничены плавлением, а при очень низких температурах электрическое сопротивление металлов начинает падать гораздо быстрее, чем растет их теплопроводность. Наконец, следует иметь в виду, что сопоставляемые в (V, 9) величины и особенно теплопроводность относятся к свойствам, весьма чувствительным к наличию примесей; кроме того, их значения зависят от характера термической обработки металла, размеров кристаллов и т. д. Поэтому проверку (V, 9) следует осуществлять лишь тогда, когда измерения обоих свойств производились с одним и тем же образцом, обладающим высокой чистотой.

В работе [12] была установлена линейная зависимость между энергией активации квазивязкого течения металла (а также энергией активации процесса разрушения) и его прочностью.

В работе [13], посвященной изучению термических свойств вблизи λ -точки, была найдена линейная зависимость, которую можно рассматривать как частный пример соотношения (V, 1) при условии, что $G' = \beta$ (коэффициент расширения) и $G'' = C_P$. Эта зависимость подтверждена данными для NH_4Cl (см. рис. 138).

Примером соотношения вида (V, 1) можно считать и зависимость, найденную в [14] при изучении закономерностей деформации каучуков и сырых резиновых смесей при их одноосном сжатии.

Примером применения соотношения (V, 2) к однокомпонентным однофазным системам может служить и уравнение

$$\lg P = A_5 \lg V + B_5, \quad (\text{V}, 10)$$

в котором сопоставлены объем и давление газа. Это уравнение справедливо для идеального газа (так как соответствует уравнению Бойля — Мариотта) и удовлетворительно воспроизводит опытные данные для разреженных газов.

В ряде исследований было рекомендовано уравнение вида

$$\lg \eta = [A_5 \lg \sigma] + [B_5, \quad (\text{V}, 11)$$

в котором при одинаковой температуре ($P = T$) сравниваются поверхностное натяжение σ и вязкость жидкости η [15—17]. В работе [16] отмечается, что вопреки предложенному ранее [18] уравнению [которое сводится к (V, 11) с $A_5 = 0,5$] наклон прямых меняется от вещества к веществу (см. также [17]). В работе [19] указывается на приближенное уравнение (V, 11).

Возможность применения уравнения

$$\lg \eta = A_2 \lg \chi + B_2, \quad (\text{V}, 12)$$

в котором χ — удельная электропроводность, была установлена в ряде исследований [20, 21].

Взаимосвязь между изотермической сжимаемостью жидкости и поверхностным натяжением также выражается соотношением вида (V, 2) (см. [22]).

РАСТВОРЫ

Примером соотношения (V, 1) для растворов может служить уравнение

$$\varepsilon = A_5 \gamma_1 + B_5, \quad (\text{V}, 13)$$

в котором при одинаковой концентрации сравнивается диэлектрическая проницаемость раствора с коэффициентом активности растворителя. Это уравнение соответствует найденной Г. Л. Старобинцом [23] пропорциональности в значениях отклонений $\Delta \varepsilon$ и $\Delta \gamma_1$ растворов по сравнению с чистым растворителем. Уравнение (V, 13) иллюстрируется рис. 139.

Другим примером (V, 1) является уравнение

$$C_P = A_5 V + B_5, \quad (\text{V}, 14)$$

в котором при одинаковой концентрации сопоставлены удельные объемы и теплоемкости растворов. Эта зависимость, справедливость которой можно объяснить аналогией изотерм зависимости V и C_P некоторых солей от их концентрации, была установлена давно [24]. А. П. Руцков [25] указал, что уравнение (V, 14) применимо для растворов негидрофильных и слабогидрофильных солей. Однако, как показали М. С. Стаханова и В. А. Василев [26, 26а], оно удовлетворительно воспроизводит опытный материал и для гидрофильных солей. Так, уравнение

$$(C_P)_{298} = 2,068 \cdot V_{298} - 1,078$$

дает в интервале концентраций $m = 0,5—5,0$ максимальную погрешность

в значениях теплоемкости в $0,001 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ [26] (см. также рис. 140). Уравнение (V, 14) справедливо и для тройных систем [27, 85].

Справедливость (V, 14) является количественным подтверждением положения о том, что «изменение теплоемкости, плотности и сжимаемости в растворах электролитов подчиняется одной и той же закономерности» [28].

Интересно отметить, что температурные коэффициенты V и C_p не обнаруживают параллелизма в своем изменении с концентрацией; это А. П. Рудков связывает с различием, в первую очередь, величин этих коэффициентов для чистой воды.

Уравнение вида (V, 1) описывает взаимосвязь между плотностью и теплопроводностью водных растворов электролитов (см. [29]).

В. К. Першке [30] нашел, что при данной температуре между удельным вращением раствора α и его показателем преломления n действительна взаимосвязь

$$\lg \alpha = A_5 \lg n + B_5, \quad (\text{V}, 15)$$

являющаяся частным примером соотношения (V, 2).

Укажем на ряд примеров использования уравнений, описанных в предыдущем разделе, к многокомпонентным системам.

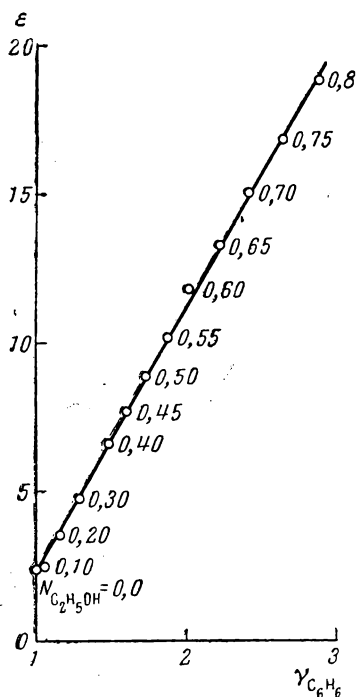


Рис. 139. Взаимосвязь между коэффициентами активности γ бензола и диэлектрической проницаемостью ϵ растворов этилового спирта в бензоле при различных молярных долях [23]

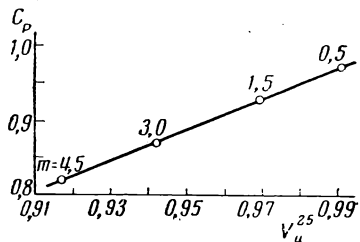


Рис. 140. Взаимосвязь между удельным объемом V ($\text{см}^3/\text{г}$) и теплоемкостью C_p ($\text{кал/град} \cdot \text{г}$) водных растворов LiCl при 25°C при различных молярностях m [26]

Известны случаи, когда можно воспользоваться уравнением (V, 9) для сплавов (см., например, [31]). Широкое применение имеет уравнение (V, 12) для растворов [32—37] и стекол [38—41].

Зависимость, установленная в работе [42], является примером сопоставления двух свойств в различных функциональных шкалах: $G' = \epsilon^{-1}$ и $G'' = \lg c$ (растворимость).

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Чистое вещество

Для однокомпонентных двухфазных систем было предложено больше всего зависимостей вида (V, 1), причем почти все они относятся к соотношению типа (V, 2).

Юнг [43, 44] установил, что плотность сухого насыщенного пара ρ^r связана с его давлением P уравнением

$$\lg \rho^r = A_5 \lg P + B_5. \quad (\text{V}, 16)$$

Связь между теплотой парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ и скоростью звука u Богдан [45] выразил в виде уравнения

$$u = k \sqrt{\Delta H_{\text{пар}}}, \quad (\text{V}, 17)$$

которое легко преобразовывается в соотношение типа (V, 2).

Мак Леод [46] нашел, что при данной температуре

$$\eta \cdot \chi^a = \text{const}, \quad (\text{V}, 18)$$

где η — вязкость и χ — объем свободного пространства, связанный с определенным объемом молекул, причем для нормальных жидкостей $a \approx 1$, а для ассоциированных $a > 1$. Этому уравнению, которое было проверено [46] на шести веществах, причем расхождение оказалось меньше 1%, также легко придать вид (V, 2).

Герц [47] установил, что

$$\lg \Delta H_{\text{пар}} = A_5 \lg \sigma + B_5, \quad (\text{V}, 19)$$

где σ — поверхностное натяжение. К подобному уравнению пришли также Винтер [48] и Магарил [49]. Аналогичная связь была установлена между поверхностным натяжением и теплотой парообразования [50].

Несколько публикаций [51—61] посвящено уравнению

$$\lg \eta = A_5 \lg P + B_5, \quad (\text{V}, 20)$$

связывающему давление пара жидкости с ее вязкостью.

Следует отметить, что допущение о независимости A_5 от природы вещества ($A_5 = 1/3$ [52]) приводит к значительным ошибкам, и уравнение (V, 20) в широком интервале температур дает не очень точные результаты вследствие некоторого искривления зависимости $\eta = f(P)$ [57—59]. Это побудило ввести в уравнение (V, 20) дополнительный член вида $C (\lg \eta)^2$ [59].

Отмер и Такар [62] описали уравнения

$$\lg D = A_5 \lg P + B_5 \quad (\text{V}, 21)$$

и

$$\lg D = A_5 \lg \eta + B_5, \quad (\text{V}, 22)$$

где D — коэффициент диффузии в жидкости.

Ряд описанных в литературе зависимостей можно рассматривать как частные случаи (V, 2) при условии, что G' равно скачку плотности $\Delta \rho = \rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}}$ при кипении:

$$\lg G'' = A_5 \lg \Delta \rho + B_5. \quad (\text{V}, 23)$$

К ним относятся найденные в [63—68] уравнения для $G'' = \Delta H_{\text{пар}}$, в [66, 69—71] (см. также [72]) — для σ .

Примером (V, 2), когда одна из сопоставляемых величин является комплексом свойств, может служить уравнение

$$\lg \frac{M\chi}{T\rho^{\text{ж}}} = A_4 \lg T + B_4, \quad (\text{V}, 24)$$

которое было предложено для воды [73], метилового и этилового спиртов [74].

Приведем еще два примера соотношения (V, 2).

А. К. Абас-заде [75] на примере C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ установил, что взаимосвязь между плотностью вещества как в жидком, так и

в парообразном состоянии и коэффициентом теплопроводности можно выразить уравнением

$$k = a\rho^{1/2}, \quad (V,25)$$

в котором a зависит только от природы вещества. Для газа в (V, 25) вместо k следует подставить $k^r = k_t$, где k_t — коэффициент теплопроводности

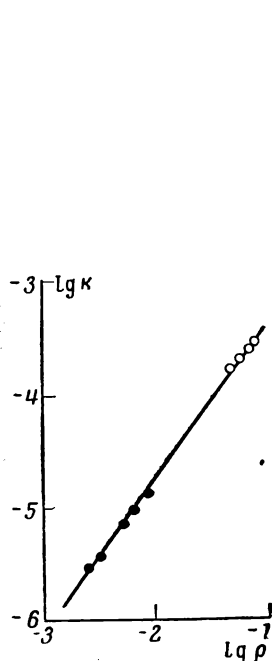


Рис. 141. Взаимосвязь между плотностью ρ (г/см³) и коэффициентом теплопроводности k толуола [75] при различных температурах;
○ — кипящая жидкость; ● — сухой насыщенный пар

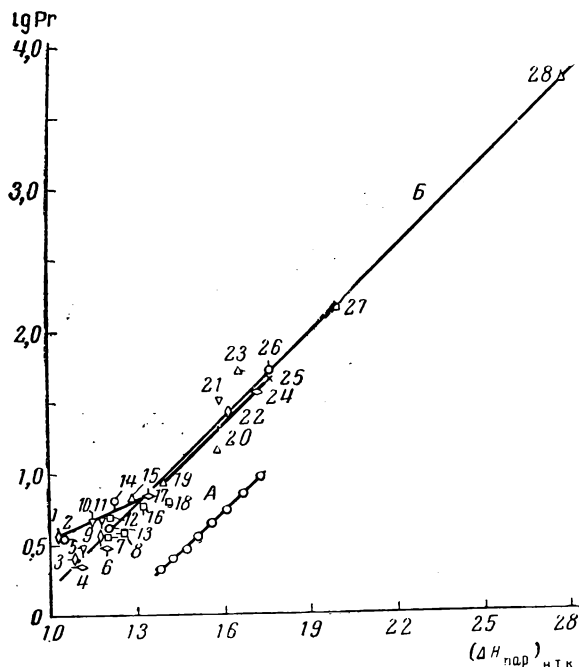


Рис. 142. Взаимосвязь между величиной $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}/T_{\text{н.т.к}}$ и логарифмом числа Прандтля Pr [76]

А — вода; Б — различные жидкости: 1 — $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 4 — CS_2 , 5 — CCl_4 , 6 — cis-CHCl=CHCl , 7 — $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, 8 — CHCl=CCl_2 , 9 — CHCl_3 , 10 — $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 11 — $\text{iso-C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$, 12 — CH_3OH , 13 — $\text{iso-C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$, 14 — C_6H_6 , 15 — $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, 16 — $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$, 17 — $n\text{-C}_6\text{H}_{18}$, 18 — CH_3OH , 19 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 20 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 21 — $\text{iso-C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$, 22 — $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$, 23 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, 24 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 25 — $n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$, 26 — $\text{iso-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$, 27 — $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$, 28 — $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$. Выделены ряды сходных веществ: 1—10—17, 19—22—24—25]

разреженного газа, вычисленный по обычным кинетическим законам. Легко видеть, что уравнению (V, 25) можно придать следующий вид:

$$\lg k_t = A_5 \lg \rho + B_5. \quad (V,26)$$

Из рис. 141 видно, что значение a в (V, 25) зависит только от природы изучаемого вещества.

Другой пример. Как нашел Денбиг [76], температурную зависимость числа Прандтля ($C_p \cdot \eta / k$) в первом приближении можно описать уравнением

$$\lg [Pr] = a \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}}{RT} + b; \quad (V,27)$$

сочетанием (V, 27) с приближенным уравнением Клапейрона — Клаузиуса получаем

$$\lg P = A_5 \lg [Pr] + B_5. \quad (V,28)$$

Надежность уравнения (V, 27), а поэтому и уравнения (V, 28) подтверждается данными, приведенными на рис. 142. Уравнение (V, 28) удобно для оценки значений P_r по P .

Растворы

Здесь так же, как и в случае однокомпонентных систем, зависимости $G'' = f(G')$ обычно имеют вид (V, 2).

Отмер [77] приводит график, соответствующий уравнению

$$\lg N_{H_2O} = A_5 \lg P + B_5, \quad (V, 29)$$

в котором мольная доля воды в аммиачном растворе сравнивается с давлением ее насыщенного пара при данной концентрации и различных температурах.

Отмер и Уайт [78] предложили уравнения

$$\lg P_{\Pi} = A_5 \lg P + B_5 \quad (V, 30)$$

и

$$\lg K = A_5 \lg P + B_5, \quad (V, 31)$$

где P_{Π} — парциальное давление, K — константа Генри и P — давление водяного пара.

Отмер [79] описал уравнение

$$\lg K_{\Phi} = A_5 \lg P + B_5, \quad (V, 32)$$

где K_{Φ} — константа фазового равновесия.

Аналогичные уравнения были рассмотрены в работах [80—82].

К подобного рода зависимостям можно присоединить и некоторые другие, в частности уравнения

$$\lg P = A_5 \lg c + B_5 \quad (V, 33)$$

и

$$\lg \rho = A_5 \lg c + B_5. \quad (V, 34)$$

Первое уравнение было предложено А. В. Сперанским [83] и подтверждено на примере водных растворов серноокислого бериллия в работе [84]; в нем сравниваются растворимость и давление пара над насыщенным раствором. Второе уравнение было использовано для описания взаимосвязи между концентрацией соли, растворенной в сжатом водяном паре, и плотностью пара. Аналогичная зависимость была установлена в [143].

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Ряд уравнений вида (V, 2) был рекомендован в работе [81]:

$$\lg K = A_5 \lg P + B_5, \quad (V, 35)$$

$$\lg k = A_5 \lg P + B_5 \quad (V, 36)$$

и

$$\lg K_i = A_5 \lg P + B_5; \quad (V, 37)$$

здесь K , k и K_i — соответственно константа химического равновесия, константа скорости реакции и константа ионизации.

Правило Гейгера — Неттола [87]

$$\lg \Gamma = A_5 \lg l + B_5, \quad (V, 38)$$

связывающее пробег α -частиц в веществе (l) с постоянной распада Γ , можно рассматривать как частный пример (V, 2).

В работе [88] установлена линейная зависимость вида (V, 2) между коэффициентом экстракции и коэффициентом активности; в ряде исследований [89—91] приведена взаимосвязь вида (V, 1) между изменением энтропии и некоторыми другими характеристиками физико-химических процессов.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ СООТНОШЕНИЙ (V, 1) и (V, 2)

Примером (V, 1), в котором $B_5 = 1$, может служить зависимость

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{внутр}} \approx A_5 (\Delta H_{\text{пар}}) \quad (\text{V}, 39)$$

между полной и внутренней $(\Delta H_{\text{пар}} - P \Delta V_{\text{пар}})$ теплотами парообразования [92]. Другим примером (V, 1), в котором можно считать $B_5 = 0$, является приближенная зависимость

$$\Delta H = A_5 \Delta S, \quad (\text{V}, 40)$$

где теплота образования жидких смесей из чистых компонентов сравнивается с избыточным — по сравнению с идеальным раствором — изменением энтропии при этом процессе. Справедливость (V, 40) показал В. А. Киреев [93]. Из этого уравнения, в соответствии с тем, что

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S,$$

следует

$$\Delta H = A_5 \Delta Z, \quad (\text{V}, 41)$$

где ΔZ — избыточное изменение изобарного потенциала ¹.

Отклонение от уравнений (V, 40) и (V, 41) В. А. Киреев связывает с образованием неустойчивых соединений. В другой работе [94] В. А. Киреев, пользуясь этими соотношениями, вывел новые уравнения, связывающие теплоты смешения с парциальными давлениями и составом пара над растворами.

Примером предельного случая, когда в соотношении (V, 1) $A_5 = 1$, может служить уравнение

$$\Delta Z = \Delta H + B_4, \quad (\text{V}, 42)$$

отвечающее сопоставлению изобарных потенциалов и тепловых эффектов однотипных реакций [95].

ОБ ОБОСНОВАНИИ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ

К уравнению (V, 8) можно прийти и другим путем; обозначим через F силу взаимодействия между частицами вещества, а через b — величину, близкую к постоянной уравнения Ван-дер-Ваальса. Тогда

$$F = \text{const} \cdot \rho = \frac{\text{const}}{V - b} \quad (\text{V}, 43)$$

и

$$F = \text{const}' \cdot \eta = \frac{\text{const}'}{\phi}. \quad (\text{V}, 44)$$

Сочетание (V, 43) с (V, 44) приводит к (V, 8).

Уравнению (V, 13) соответствует пропорциональность между разностью значений ϵ и γ для раствора и чистого растворителя — вывод, к которому пришел Г. Л. Старобинец [23] на основании параллелизма изме-

¹ Очевидно, $(A_5)_{(\text{V}, 41)} = \frac{(A_5)_{(\text{V}, 40)}}{(A_5)_{(\text{V}, 40)} - 1}$.

нения ε и γ в зависимости от состава раствора полярного вещества в неполярном растворителе. Этот параллелизм обусловлен примерно одинаковой зависимостью ε и γ от величины дипольного момента и от изменения структуры раствора с его составом.

Большое число уравнений вида (V, 2) обусловлено тем, что для многих свойств справедлива зависимость

$$G = a \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad (\text{V}, 45)$$

(см., например, [97]).

Подобие температурной зависимости различных свойств (вязкости, удельного электросопротивления, времени релаксации и др.), отмеченное в ряде работ (см., например, [98—100]), связано со строением жидкостей. Так, в работе [100] это объясняется следующим: увеличение электропроводности при нагревании связано с ростом подвижности, число же ионов остается постоянным. Подтверждением этому служит то, что прибавление HCl к изоамиловому спирту только увеличивает общую проводимость, но не меняет температурного коэффициента электросопротивления. Это наблюдается у простых жидкостей; у полимеров картина сложнее. Таким образом, уравнение (V, 2) может служить своеобразным индикатором полимеризации.

Различными сочетаниями (V, 45) для двух свойств легко получить уравнения вида (V, 2), в которых

$$A_5 = \frac{Q''}{Q'}, \quad (\text{V}, 46)$$

где Q' и Q'' — энергетическая характеристика соответствующих изменений.

Эту зависимость, в свою очередь, можно рассматривать как соотношение вида (V, 1) для предельного случая, когда $B_5 = 0$, так как в общем случае и Q' , и Q'' меняются с изменением параметра условий P .

В связи со сказанным выше необходимо остановиться на двух обстоятельствах. Так как в соотношении (V, 46) в отличие от соотношения (IV, 92) сопоставляются энергетические эффекты различных процессов, то в общем случае применение первого требует большей осторожности, чем применение второго. Действительно, если Q_N и Q_M в уравнении (IV, 92) изменяются с T односторонне, что и приводит к практическому постоянству их отношения в сравнительно широком интервале T , то Q'' и Q' в уравнении (V, 46) могут меняться с T по-разному, и тогда их отношение не будет постоянным даже в узком интервале значений T . Примером подобного рода может служить сопоставление константы равновесия с давлением пара: теплота парообразования уменьшается с повышением температуры, а тепловой эффект реакции с повышением температуры может как уменьшаться, так и возрастать. По-видимому, это не было учтено Отмером [81] (см. [96]).

Второе обстоятельство рассмотрим на конкретном примере. Одним из частных примеров (V, 2) является уравнение

$$\lg \eta = A_5 \lg \chi + B_5, \quad (\text{V}, 47)$$

в котором при одинаковой температуре сопоставляются вязкость и электропроводность вещества. Это выражение можно рассматривать как иную форму записи уравнения

$$\chi^a \eta = \text{const}, \quad (\text{V}, 48)$$

описанного и использованного в ряде исследований [21, 34, 38, 40, 101, 102] и являющегося, в свою очередь, видоизменением правила Писаржевского [103] — Вальдена [104], которое выражается уравнением

$$\lambda^a \cdot \eta = \text{const} \quad (\text{V}, 49)$$

и применяется для водных и неводных растворов и для расплавленных органических солей электролитов. Однако мотивировка справедливости соотношения (V, 47) на основании зависимостей вида (V, 45), т. е. с помощью уравнений

$$\eta = a' \cdot e^{\frac{E_{\eta}}{RT}} \quad (\text{V}, 50)$$

и

$$\chi = a'' \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT}}, \quad (\text{V}, 51)$$

в которых E_{η} и E_{χ} — энергии активации вязкого течения и электропроводности, не может быть признана общей, а поэтому и правильной. В частности, последние плохо описывают температурную зависимость вязкости и электропроводности стекол. В то же время уравнение (V, 47) хорошо согласуется с этими данными. Это противоречие является кажущимся, так как, согласно К. С. Евстропьеву [21, 34, 105, 106], для силикатных систем удовлетворительные результаты дают уравнения

$$\lg \eta = a_1 + \frac{b_1}{T^2} \quad (\text{V}, 52)$$

и

$$\ln \chi = a_2 + \frac{b_2}{T^2}, \quad (\text{V}, 53)$$

основанные на допущении, что величины E_{η} и E_{χ} обратно пропорциональны температуре. Сочетание уравнений (V, 52) и (V, 53) приводит к уравнению (V, 47).

В этом случае несовместимость (V, 50) и (V, 51) с (V, 47) [и совместимость последнего с (V, 52) и (V, 53)] можно было бы легко обнаружить и по характеру расположения точек на $\ln \eta - \ln \chi$ — прямых при заданных значениях T (например, при значениях T , образующих арифметическую прогрессию). Можно полагать, что и при температурах ниже линии ликвидуса, когда (V, 52) и (V, 53) становятся неточными, уравнение (V, 47) будет давать, может быть, и не столь точные, как при высоких температурах, но достаточно надежные для практических целей результаты.

Применимость многих уравнений, являющихся частными примерами соотношения (V, 1) в логарифмических шкалах, можно связать с тем, что для некоторых свойств справедливы уравнения вида

$$G = a (1 - \tau)^b, \quad (\text{V}, 54)$$

$$G = a (G'' - G')^b, \quad (\text{V}, 55)$$

$$G = a \cdot (G')^b, \quad (\text{V}, 56)$$

$$G = [a + b \ln (t_{\text{кр}} - t)] \quad (\text{V}, 57)$$

и другие (здесь τ — приведенная температура).

Так, уравнение (V, 54) было рекомендовано для теплоты парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ [63, 107—112] (см. также [47, 49, 113, 114]), поверхностного натяжения σ [114, 115, 118] (см. также [72, 116, 117, 119—121]), вязкости η [122], скачков плотности [63, 72, 122, 123, 125] и объема [114] при парообразовании.

Сочетание (V, 54) для двух свойств приводит к зависимости вида (V, 52). Примером последнего является уравнение

$$\lg \Delta H_{\text{пар}} = A_5 \lg \sigma + B_5. \quad (\text{V}, 58)$$

Зависимости вида (V, 55) были предложены для $G = \Delta H_{\text{пар}}$, $G' = \rho^*$ и $G'' = \rho^*$ [49, 63—65, 67, 68, 126] и $G = \sigma$, $G' = \rho^*$, $G'' = \rho^*$ [46, 66, 69, 70, 126, 129]. Записав уравнение (V, 55) для $\Delta H_{\text{пар}}$ и σ , мы также получим

уравнение (V,58), однако в этом случае в отличие от предыдущего сопоставление $\Delta H_{\text{пар}}$ и σ будет отвечать условию одинаковых значений $(\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}})$, что, вообще говоря, не соответствует условию одинаковых значений τ .

Зависимости вида (V,55), в которых $G' = T$ и $G'' = T_{\text{кр}}$, были предложены для $\Delta H_{\text{пар}}$ [130] (см. также [63, 67, 129а, 131—136, 140]), σ [127, 138, 141], η [126, 128], текучести ϕ [139]. Подобные зависимости сводятся к (V,54)¹. Поэтому, например, из уравнений

$$\Delta H_{\text{пар}} = a_1 (T_{\text{кр}}^{b_1} - T)^{b_1} \quad (\text{V},59)$$

$$\sigma = a_2 (T_{\text{кр}} - T)^{b_2} \quad (\text{V},60)$$

также вытекает уравнение (V, 58), однако при условии одинаковых значений $(T_{\text{кр}} - T)$. Следовательно, в этом случае коэффициент B_5 в уравнении (V, 58) будет иным.

Ряд уравнений вида (V, 2) был предложен В. К. Першке [126], полагавшим, что в основе зависимостей логарифмического вида лежит одинаковый закон изменения любого физического свойства жидкости с температурой, выражаемый уравнением (V,55). Последнее было проверено им для $G = \rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}}$, σ , η , $\Delta H_{\text{пар}}$ и для нескольких жидкостей на теплоемкости, показателе преломления и скорости звука. Першке указывал, что в отдельных случаях в уравнении (V, 55) значения b для данного свойства, но для различных жидкостей равны или близки между собой (гомологические ряды, бензол и его галогенпроизводные, сжиженные газы). Записав уравнение (V, 55) для двух жидкостей и исключив величины $(t_{\text{кр}} - t)$, Першке получил десять уравнений, шесть из которых относятся к уравнениям вида (V, 55), а четыре — к уравнениям вида (V, 56). К этим десяти уравнениям можно присоединить еще десять попарным сочетанием соответствующих свойств. В тех случаях, когда в уравнении (V, 55) значения коэффициента b совпадают для обоих свойств, в уравнении (V, 2) коэффициент наклона совпадает с единицей. Это означает, что разница в значениях свойств не будет зависеть от значения параметра условий.

Для растворов в основу рассматриваемых соотношений, согласно Першке, положена одинаковая зависимость вида

$$\lg x = A_5 \lg c + B_5, \quad (\text{V},61)$$

где x — удельное вращение α или показатель преломления n , а c — концентрация раствора [30]. В частности, из (V, 61) следует (V, 15).

В связи с изложенным выше подчеркнем следующие обстоятельства, связанные с обоснованием справедливости того или иного уравнения вида (V, 2).

Во-первых, основывая зависимость вида (V, 2) на конкретных уравнениях $G = f(\Pi)$, например вида (V, 54), следует учитывать, что в разных работах они нередко рекомендуются с отличающимися значениями коэффициентов (это имеет место, например, для $\Delta H_{\text{пар}}$ и σ).

Во-вторых, обосновать справедливость той или иной зависимости в ряде случаев можно, исходя из нескольких уравнений. При этом необходимо иметь в виду точность последних (которая при заданных значениях параметра Π может быть проконтролирована по характеру расположения точек на прямой, отвечающей выведенной зависимости). Так, хотя к уравнению (V, 2) можно прийти как из (V, 46), так и из (V, 55), однако справедливость (V, 46) в соответствии с физическим смыслом входящих в него величин в общем случае, как это уже отмечалось выше, не является стро-

¹ Переписав (V, 54) в виде $G = \frac{a}{T_{\text{кр}}} (T_{\text{кр}} - T)^b$, получаем (V,55).

той. Неприменимость же уравнения (V, 55) в очень широком интервале значений $G' = t$ не следует из характера этой зависимости. Впрочем, В. К. Першке отмечал, что величина a в этом уравнении имеет температурный ход.

В-третьих, неточность исходных уравнений часто компенсируется при обращении к сравнительному расчету. Так, неточности, обусловленные изменением числа, размеров (и возможно, строением) сольватов с концентрацией, приводят к некоторому несовпадению результатов вычисления по уравнению (V, 61) с опытом, но практически не отражаются на уравнении (V, 15), так как эти изменения в растворе влияют примерно одинаково на a и n .

В-четвертых, многие из рассмотренных уравнений могут быть положены в основу зависимости, отечающих не только пятому, но и четвертому методам сравнительного расчета (об этом упоминалось в главе IV). Однако в общем случае, обосновывая уравнения вида (V, 1) и (IV, 1) (в частности, в логарифмических шкалах), необходимо иметь в виду несколько различную погрешность результатов. Это обусловлено различием в точности применения зависимостей вида $G = f(I)$ к одному свойству двух веществ (систем) и двум свойствам одного вещества (системы).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1132 (1955).
2. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1328 (1955).
3. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 1104 (1956).
4. А. И. Бачинский. Временник об-ва содействия успехам опытных наук и их практических применений им. Х. С. Леденцова, № 3, 23—92 (1913).
5. A. Batschinsky. Phys. Z., 13, 1157 (1912).
6. A. J. Batschinsky. Z. phys. Chem., 84, 643 (1913).
7. А. И. Бачинский. В сб.: Современные проблемы физико-химии и химической технологии. Сборник II. М., ВХО им. Д. И. Менделеева, моск. отд., 1938, стр. 113.
8. А. К. Mukherjee. J. Indian Chem. Soc., 28, 363 (1951).
9. Е. А. Укше, Ю. М. Рябухин. Изв. АН СССР, металлургия и горное дело, № 5, 84 (1963).
10. D. Silverman, W. E. Roseveare. J. Am. Chem. Soc., 54, 4460 (1932).
- 10а. М. Х. Карапетьянц. Научн. докл. высш. школы, № 1, 12 (1958).
11. В. Е. Микрюков, С. М. Работнов. Уч. зап. МГУ, вып. 74, 167 (1944).
12. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова. Ж. техн. физики, 28, 1719 (1958).
13. А. В. Pirrard. Phil. Mag., 1, 473 (1956).
14. Б. И. Генгринович. Докл. АН СССР, 134, 400 (1960).
15. Sharma. J. Indian Chem. Soc., 2, 310 (1925).
16. А. К. Mukherjee. J. Indian Chem. Soc., 30, 670 (1953).
17. S. S. Mitra, D. N. Chakravarty. Z. phys. Chem., 205, 1 (1955).
18. J. N. Friend. Nature, 150, 432 (1942).
19. S. S. Mitra. Indian J. Phys., 30, 423 (1956).
20. А. П. Александров. Ж. техн. физики, 3, 823 (1933).
21. А. М. Лазарев. Ж. техн. физики, 2, 329 (1932).
22. J. C. McGowan. Rec. trav. chim., 76, 155 (1957).
23. Г. Л. Старобинец. Уч. зап. Белорусск. гос. ун-та, № 14, 82 (1953).
24. J. Thomsen. Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Stuttgart, 1906.
25. А. П. Руцков. Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 17, 286 (1949).
26. В. А. Василев. Автореф. канд. дисс., М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963.
- 26а. М. С. Стаханова, В. А. Василев. Ж. физ. химии, 37, 1568 (1963).
27. М. С. Стаханова, М. Х. Карапетьянц, В. А. Василев, Ю. А. Епихин. Ж. физ. химии, 38, 2420 (1964).
28. В. К. Семенченко. Усп. химии, 5, 641 (1936).
29. Н. К. Прудников. Труды Ивановского энергетического ин-та, 10, № 2, 73 (1962).
30. В. К. Першке. Ж. русск. физ.-хим. об-ва, ч. химич., 61, 119 (1929).
31. В. Е. Мокрюков, Н. А. Тяпунина, В. П. Черпаков. Вестник МГУ, серия мат., мех., астроном., физ., хим., № 1, 127 (1956).
32. Johnston. J. Am. Chem. Soc., 31, 1010 (1909).
33. К. С. Евстропьев. Ж. физ. химии, 2, 331 (1932).

34. К. С. Евстропьев. Ж. физ. химии, 6, 454 (1935).
35. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, И. П. Вачеев, Ф. А. Горю-
дская, С. С. Житников. Ж. физ. химии, 9, 376 (1937).
36. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Н. И. Шишкин. Ж. физ.
химии, 9, 387 (1937).
37. И. Н. Максимов. Ж. физ. химии, 38, 277 (1964).
38. Babcock. J. Am. Ceram. Soc., 17, 239 (1934).
39. N. M. Taylor, E. P. McNamara, J. Sherman. J. Soc. Glass Tech-
nol., 21, 61 (1937).
40. N. M. Taylor, J. Am. Ceram. Soc., 22, 1 (1939).
41. E. Preston, E. Seddon. J. Soc. Glass Technol., 21, 123 (1954).
42. С. А. Вознесенский, Р. С. Биктимиров. Ж. неорг. химии, 4,
623 (1959).
43. S. Young. J. de Phys., 8, 5 (1909).
44. S. Young. Z. phys. Chem., 70, 620 (1910).
45. Bogdan. Bull. Acad. Romania, 2, 30 (1923).
46. D. B. Macleod. Trans. Faraday Soc., 19, 6 (1923—1924).
47. W. Herz. Z. anorg. allg. Chem., 155, 348 (1926).
48. Winter. J. Phys. Chem., 32, 576 (1928); цит. по [142].
49. Р. З. Магарил. Ж. физ. химии, 29, 1301 (1955).
50. A. A. Schaerer, G. G. Baylé, W. M. Nazee. Rec. trav. chim., 75, 529 (1956).
51. L. M. J. Stoel. Phys. Rev., 1, 513 (1892).
52. L. M. J. Stoel. Z. phys. Chem., 11, 126 (1893).
53. L. M. J. Stoel. J. Phys. Chem., 1, 700 (1897).
54. Porter. Phil. Mag., 23, 458 (1912).
55. Prasad. Current Sci., 1, 237 (1933).
56. Rente, Sengert. Ind. Eng. Chem., 26, 550 (1934).
57. E. Lucatu. Compt. rend., 207, 1403 (1938).
58. G. W. Nederbragt, J. W. M. Boelhouwer. Phys., 13, 305 (1942).
59. S. S. Mitra. J. Chem. Phys., 22, 250 (1954); erratum, 22, 1471 (1954).
60. S. S. Mitra, D. N. Chakravarty. J. Chem. Phys., 22, 1775 (1954).
61. D. F. Othmer, S. Josefowitz. Ind. Eng. Chem., 38, 111 (1946).
62. D. F. Othmer, M. S. Thaker. Ind. Eng. Chem., 45, 589 (1953).
63. J. J. van Laar. Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Leipzig,
1924.
64. W. Herz. Z. anorg. allg. Chem., 159, 304 (1927).
65. S. W. Benson. J. Chem. Phys., 15, 367 (1947).
66. R. D. Kleeman. Phil. Mag., 21, 83 (1911).
67. W. M. Jones, S. T. Bowden. Phil. Mag., 37, 480 (1946).
68. S. W. Benson. J. Chem. Phys., 15, 866 (1947).
69. W. Herz. Z. anorg. allg. Chem., 175, 277 (1928).
70. W. Herz. Z. anorg. allg. Chem., 203, 271 (1932).
71. D. B. Macleod. Trans. Faraday Soc., 19, 38 (1923).
72. F. J. Wright. J. Appl. Chem., 11, 193 (1961).
73. Hsu Shao-ling. J. Chinese Chem. Soc., 16, 75 (1949).
74. Liu Jo-chuang. J. Chinese Chem. Soc., 16, 78 (1949).
75. А. К. Абасзаде. Ж. эксперимент. теор. физики, 23, 60 (1952).
76. K. G. Denbich. J. Soc. Chem. Ind., 65, 61 (1946).
77. D. F. Othmer. Chem. Metal. Eng., 47, 551 (1940).
78. D. F. Othmer, R. E. White. Ind. Eng. Chem., 34, 952 (1942).
79. D. F. Othmer. Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., 36, 669 (1944).
80. D. F. Othmer, J. W. Conwell. Ind. Eng. Chem., 37, 1112 (1945).
81. D. F. Othmer, A. H. Luley. Ind. Eng. Chem., 38, 408 (1946).
82. D. F. Othmer, E. H. Ten Eyck. Ind. Eng. Chem., 41, 2897 (1949).
83. A. Speranski. Z. phys. Chem., 70, 519 (1910).
84. А. В. Новоселова, Л. П. Решетникова. Вестник МГУ, серия мат.,
мех., астроном., физ., хим., № 2, 171 (1956).
85. И. В. Базлова, М. С. Стаханова, М. Х. Карапетьянц, К. К. Вла-
сенко. Ж. физ. химии (в печати).
86. H. E. Hömig. Mitt. Verein. Grosskessekebeztzer, N 52, 9 (1958).
87. Geiger, Nettol. Phil. Mag., 22, N 80 (1911); 23, N 85 (1912).
88. A. G. Goble, A. A. Maddock. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 94 (1958).
89. R. M. Barrer, L. V. C. Rees. Trans. Faraday Soc., 55, 992 (1959).
90. Ю. А. Трегер, Р. М. Флид., С. С. Спектор. Ж. физ. химии, 38, 478 (1962).
91. Г. Л. Старобинец, В. С. Солдатов. Ж. физ. химии, 37, 294 (1963).
92. S. N. Srivastava, Y. F. Varshni. J. Indian Chem. Soc., 32, 479 (1955).
93. В. А. Киреев. Ж. физ. химии, 14, 1456 (1940).
94. В. А. Киреев. Ж. физ. химии, 14, 1469 (1940).
95. В. А. Киреев. Сборник работ по физической химии. М., Изд-во АН СССР,
1947, стр. 197.
96. В. А. Киреев. Ж. физ. химии, 28, 568 (1954).

97. В. А. Маринин. Ж. физ. химии, 30, 129 (1956).
98. Е. В. Кувшинский, П. П. Кобекко. Ж. техн. физики, 8, 608 (1938).
99. П. П. Кобекко, Н. И. Шишочкин. Ж. техн. физики, 14, 10 (1944).
100. П. П. Кобекко. Аморфные вещества. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1952, гл. XIII.
101. К. С. Евстропьев. Труды ЛТИ им. Ленсовета, 45, 54 (1958).
102. С. Карпачев, А. Стромберг. Ж. физ. химии, 11, 852 (1938).
103. Л. В. Писаржевский, Н. Лемке. Ж. русск. физ.-хим. об-ва, ч. химич., 37, 492 (1905).
104. P. Walden. Z. phys. Chem., 55, 207, 249 (1906).
105. А. С. Коновалов, К. С. Евстропьев. Ж. физ. химии, 15, 109 (1941).
106. М. М. Скорняков. В сб.: Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия — окись свинца — кремнезем. Под ред. акад. И. В. Гребенщикова. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 39.
107. M. Avenarius. Bull. Acad. St. Petersburg., 22, 378 (1876).
108. H. A. Fales, C. S. Shapiro. J. Am. Chem. Soc., 60, 794 (1938).
109. L. Riedel. Chem. Ing. Techn., 26, 83 (1954).
110. M. Tiesen. Verhand. d. D. phys. Gesellschaft, 16, 80 (1897).
111. Tyger. J. Phys. Chem., 27, 734 (1913).
112. J. D. Van der Waals. Continuïtät. 2 ed., 1, 158, 1899.
113. W. Meissner. Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., 33, 1440 (1941).
114. J. D. Van der Waals. Z. phys. Chem., 13, 657 (1894).
115. Lövgren. Svensk. Kem. Tid., 53, 354 (1941).
116. F. de Block. Bull. Acad. Roy. Belg., 11, 292 (1925).
117. F. de Block. Bull. Acad. Roy. Belg., 11, 353 (1925).
118. A. Ferguson. Sci. Progr., 1915, 445.
119. A. Ferguson. Phil. Mag., 31, 37 (1916).
120. A. Ferguson, S. J. Kennedy. J. Faraday Soc., 32, 1474 (1936).
121. S. S. Mitra, D. N. Chakravarty. Naturwiss., 43, 273 (1956).
122. W. M. Jones, S. T. Bowden. Phil. Mag., 36, 705 (1945).
123. J. E. Verschaffelt. Comm. of Leiden, N 28 (1896).
124. J. E. Verschaffelt. Archiv. Néerlandaises (2), 9, 125 (1904).
125. S. Sugden. J. Chem. Soc., 1927, 1780.
126. В. К. Першке. Ж. русск. физ.-хим. об-ва, 60, 1019, 1928.
127. J. E. Verschaffelt, F. de Block. Z. anorg. allg. Chem., 159, 265.
128. T. Titani. Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 196 (1927).
129. А. И. Бачинский. Изв. Физ. ин-та и Ин-та биол. физики, 2, 60 (1922).
- 129a. J. Kendall. Meddel fran. K. Vet. Akads. Nobelinstitut, 2, N 29 (1912); цит. по [130].
130. J. Kendall. J. Am. Chem. Soc., 36, 1620 (1914).
131. M. de Hemptinne. Bull. Acad. Roy. Belg., 12, 296 (1926).
132. M. Prud'homme. J. chim. phys., 21, 461 (1924).
133. K. Nesselmann, F. Dardin. Wiss. Veröff. Siemens — Konzern, 10, 129 (1921).
134. I. C. de Wijs. Rec. trav. chim., 62, 449 (1943).
135. J. C. de Wijs. J. Phys. a. coll. chem., 54, 599 (1950).
136. Z. Šeha. Chem. listy, 52, 1431 (1958).
137. W. Perschke. Z. Elektrochem., 35, 13 (1929).
138. D. A. Goldhammer. Z. phys. Chem., 71, 577 (1946).
139. Telang. J. Phys. Chem., 50, 373 (1946).
140. M. Thiesen. Phys. Z., 12, 321 (1911).
141. J. D. Van der Waals. Z. phys. Chem., 13, 716 (1894).
142. J. P. Partington. An advanced treatise on Physical Chemistry. Vol. I, II. London, 1949, 1951.
143. A. W. Plummer. Chem. Eng. Progr., 48. Symposium, N 3, 121 (1952).

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ОДНОГО СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА ПРИ ДВУХ ЗНАЧЕНИЯХ ПАРАМЕТРА УСЛОВИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЗНАЧЕНИЙ ДРУГОГО ПАРАМЕТРА УСЛОВИЙ

В тех случаях, когда значение данного свойства изучаемого вещества зависит от двух параметров условий Π и Π' , т. е. существует функциональная зависимость

$$f(G, \Pi, \Pi') = 0, \quad (\text{VI}, 1)$$

возможно применение еще одного метода сравнительного расчета. Действительно, из (VI, 1) следует, что при двух значениях Π (соответственно при Π_1 и Π_2)

$$G_{\Pi_1} = f(\Pi') \quad (\text{VI}, 2)$$

и

$$G_{\Pi_2} = f(\Pi'). \quad (\text{VI}, 3)$$

Если допустить, что уравнения (VI, 2) и (VI, 3) являются двухпараметрическими и имеют вид

$$G_{\Pi_1} = a_1 + b_1 \varphi(\Pi') \quad (\text{VI}, 4)$$

и

$$G_{\Pi_2} = a_2 + b_2 \varphi(\Pi'), \quad (\text{VI}, 5)$$

то, исключив из уравнений (VI, 4) и (VI, 5) $\varphi(\Pi')$, получим соотношение

$$G_{\Pi_2} = A_6 G_{\Pi_1} + B_6. \quad (\text{VI}, 6)$$

В нем при одинаковых (но переменных от точки к точке) значениях параметра условий Π' сопоставляются значения G при двух значениях другого параметра условий Π .

Это соотношение является аналитическим выражением шестого метода сравнительного расчета [1—3].

В качестве примера приведем приближенное уравнение

$$V_{t=150} = 1,06 V_{t=100} - 0,97, \quad (\text{VI}, 7)$$

в котором сравниваются значения мольных объемов азота ($G = V$) при двух значениях температур ($\Pi = t$) в зависимости от давления ($\Pi = P$). Среднее отклонение от опытных данных составляет $0,03 \text{ см}^3$, что свидетельствует о достаточной надежности уравнения (VI, 7). Для сравнения укажем, что применение уравнения Тэта приводит к величине средней погрешности $0,04 \text{ см}^3$ (см. [4]).

Ниже перечислен еще ряд примеров существования зависимостей, выражаемых соотношением (VI, 1) последовательно для свойств чистых

веществ, растворов, характеристик фазовых превращений и химических процессов [5].

Ч и с т ы е в е щ е с т в а . Теплоемкость сжатого водяного пара при давлении 80 и 90 кг/см^2 в зависимости от температуры в интервале от 360 до 600° С (по данным [6]); показатель преломления *n*-бутилбензола при 0 и -20° С в зависимости от длины волны в интервале $\lambda = 450$ —650 $\text{м}\mu$ [7]; коэффициент теплопроводности водяного пара при давлении 60 и 100 кг/см^2 в зависимости от температуры (400—600° С) [6]; летучесть

воды при 25 и 50° С в зависимости от давления при 1, 200, 400 и 600 атм [8]; относительная вязкость воды при 0 и 10,3° С в зависимости от давления [9].

Р а с т в о р ы . Удельная электропроводность расплавов KNO_3 — RbNO_3 , содержащих 40 и 60 % KNO_3 , в зависимости от температуры (по данным [10]); коэффициент активности HCl в водном растворе (25° С) при давлении 1 и 1000 атм в зависимости от концентрации [11]; объем смеси $\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ при давлении 150 и 175 атм в зависимости от содержания CH_3OH [12]; относительная парциальная молярная энтальпия водного раствора HCl при $m = 0,05$ и 0,1 в

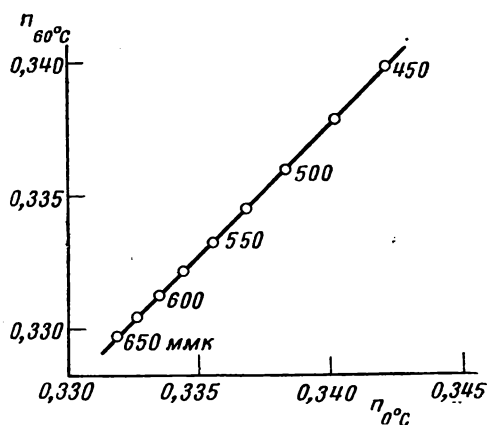


Рис. 143. Взаимосвязь между показателем преломления *n* *n*-бутилбензола при 0 и -60° С в зависимости от длины волны (ммк) [7]

зависимости от температуры [11]; оптическая плотность серноокислых растворов аминобензола при длинах волн 318 и 497 ммк в зависимости от концентрации раствора [13].

Ф а з о в ы е р а в н о в е с и я . Давление насыщенного пара над 75 и 85%-ными водными растворами KOH в зависимости от температуры (по данным [14]); растворимость CO_2 в H_2O при 10 и 30° С в зависимости от давления [15]; растворимость KCl в водяном паре при 400 и 500° С в зависимости от давления [16].

Х и м и ч е с к и е п р е в р а щ е н и я . Константа скорости инверсии тростникового сахара в растворе H_2SO_4 ($N = 0,1$) при 30 и 40° С [8]; тепловой эффект синтеза аммиака при 300 и 400° С в зависимости от давления [17]; относительная константа ионного равновесия¹ воды при 200 и 400 бар в зависимости от температуры [18].

На одном из примеров шестой метод сравнительного расчета иллюстрируется рис. 143.

Так как соотношение (VI, 1) относится только к тем свойствам, значения которых зависят от двух параметров, то для большинства свойств жидких и твердых веществ его применение нецелесообразно; исключение составляет область очень высоких давлений, при которых свойства конденсированной фазы зависят и от температуры, и от давления. То же относится и к однокомпонентным двухфазным системам, так как в них число степеней свободы в обычных условиях равно единице. Лишь в тех редких случаях, когда система находится под действием внешнего поля, можно говорить о применении шестого метода сравнительного расчета. Наоборот,

¹ Относительная константа ионного равновесия \bar{K}_N определяется соотношением $(K_N)_P / (K_N)_{P=1}$, числитель которого равен этой величине при высоком давлении, а знаменатель — при атмосферном давлении.

для газов, для которых многие свойства весьма чувствительны к давлению, возможно широкое применение метода, в частности для оценки значений сжимаемости, теплоемкости, энтальпии, дроссель-эффекта, вязкости, теплопроводности и некоторых других свойств. Исключениями являются все свойства газов в стандартном состоянии, которые, по определению, зависят только от температуры.

Шестой метод сравнительного расчета в соответствии с характером соотношения (VI, 1) отличается от всех ранее описанных большим числом вариантов. Если первый, второй, третий и пятый методы не имеют вариантов применения, а четвертый применим только в двух вариантах, то применение шестого метода возможно в шести вариантах. Действительно, из соотношения (VI, 1) следует, что при данном значении Π' (соответственно Π'_1 и Π'_2)

$$G_{\Pi'_1} = f(\Pi) \quad (\text{VI}, 8)$$

и

$$G_{\Pi'_2} = f(\Pi). \quad (\text{VI}, 9)$$

Если допустить, что уравнения (VI, 8) и (VI, 9) являются двухпараметрическими, т. е.

$$G_{\Pi'_1} = a_1 + b_1 \varphi(\Pi) \quad (\text{VI}, 10)$$

и

$$G_{\Pi'_2} = a_2 + b_2 \varphi(\Pi), \quad (\text{VI}, 11)$$

то, исключив из уравнений (VI, 10) и (VI, 11) $\varphi(\Pi)$, т. е. произведя сопоставления при одинаковых значениях Π , получим соотношение

$$G_{\Pi'_2} = A_6 G_{\Pi'_1} + B_6, \quad (\text{VI}, 12)$$

являющееся вторым вариантом шестого метода сравнительного расчета. В нем при одинаковых, но переменных от точки к точке значениях параметра условий Π сопоставляются значения G при двух значениях другого параметра условий Π' .

Соотношение (VI, 12) на том же примере, что и (VI, 6) [см. уравнение (VI, 7)], иллюстрируется уравнением

$$V_{P=8000} = 1,00 V_{P=7000} - 1,0,$$

в котором сравниваются значения молярных объемов сжатого азота ($G=V$) при двух давлениях ($\Pi = P$) в зависимости от температуры ($\Pi' = t$). Это уравнение воспроизводит опытные данные в интервале от 50 до 150° С со средней погрешностью 0,02 см³.

Другому примеру применения соотношений (VI, 6) и (VI, 12) соответствует зависимость

$$f(\eta, t, c) = 0$$

для водных растворов уксусной кислоты: значения вязкости η можно сравнивать при 25 и 35° в зависимости от концентрации кислоты ($c = 10 \div 70\%$) и при $c = 20$ и 40% в зависимости от температуры ($t = 20 \div 70^\circ \text{C}$) (по данным [8]).

При условии двухпараметричности соответствующих уравнений будут справедливы еще четыре соотношения:

$$\Pi_{G_2} = A_6 \Pi_{G_1} + B_6, \quad (\text{VI}, 13)$$

$$\Pi_{\Pi'_2} = A_6 \Pi_{\Pi'_1} + B_6, \quad (\text{VI}, 14)$$

$$\Pi'_{G_2} = A_6 \Pi'_{G_1} + B_6 \quad (\text{VI}, 15)$$

и

$$\Pi'_{\Pi_2} = A_6 \Pi'_{\Pi_1} + B_6. \quad (\text{VI}, 16)$$

В первом из этих соотношений сопоставляются значения параметра условий Π при двух значениях свойства G в зависимости от значений другого параметра условий Π' ; во втором сравниваются значения Π при двух значениях Π' при условии, что в каждой точке одинаковы значения G . Соотношение (VI, 15) аналогично (VI, 13), а (VI, 16) аналогично (VI, 14).

Все шесть вариантов сопоставления на примере зависимости $(C_p, P, T) = 0$ иллюстрируются рис. 144.

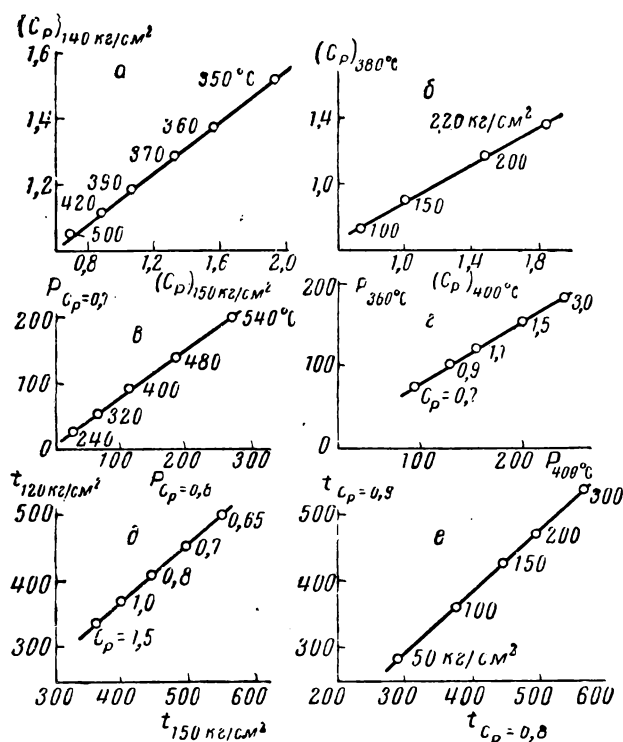


Рис. 144. Взаимосвязи между: удельной изобарной теплоемкостью сжатого водяного пара при давлении 150 и 140 кг/см² в зависимости от температуры (а), теплоемкостью при температурах 400 и 380° С в зависимости от давления (б), давлением при теплоемкостях 0,8 и 0,7 кал/град·г в зависимости от температуры (в), давлением при температурах 400 и 360° С в зависимости от теплоемкости (г), температурами при давлении 150 и 120 кг/см² в зависимости от теплоемкости (д), температурами при теплоемкостях 0,8 и 0,9 кал/град·г в зависимости от давления (е) [6]

Необходимо отметить, что удовлетворительное соблюдение одновременно соотношений (VI, 6), (VI, 12), (VI, 13), (VI, 14), (IV, 15) и (VI, 16) будет только тогда, когда интервал значений величин, стоящих в индексе этих соотношений, невелик (см., например, рис. 144). В противном случае линии искривляются, и необходим переход к функциональным шкалам. Это связано с тем, что одновременная двухпараметричность многих зависимостей в общем случае не может соблюдаться. Поэтому, например, если для одной из трех величин, входящих в зависимость (VI, 1), справедливы линейные соотношения в широком интервале условий, то для остальных двух величин это не имеет места. Так, если уравнение

$$t_{P_2} = A_6 t_{P_1} + B_6, \quad (\text{VI}, 17)$$

в котором сравнивается температура газа при двух давлениях в зависимости от его теплоемкости, и уравнение

$$C_{P_2} = A_6 C_{P_1} + B_6, \quad (\text{VI}, 18)$$

в котором сравнивается теплоемкость газа при двух давлениях в зависимости от его температуры, приводят к удовлетворительным результатам

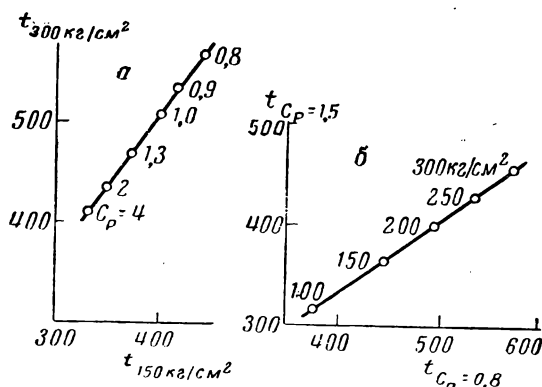


Рис. 145. Взаимосвязь между температурами водяного пара
а — при давлениях 150 и 300 атм и различных теплоемкостях C_P (кал/град·г);
б — при $C_P = 0,8$ и $1,5$ кал/град·г и различных давлениях P (атм) [6]

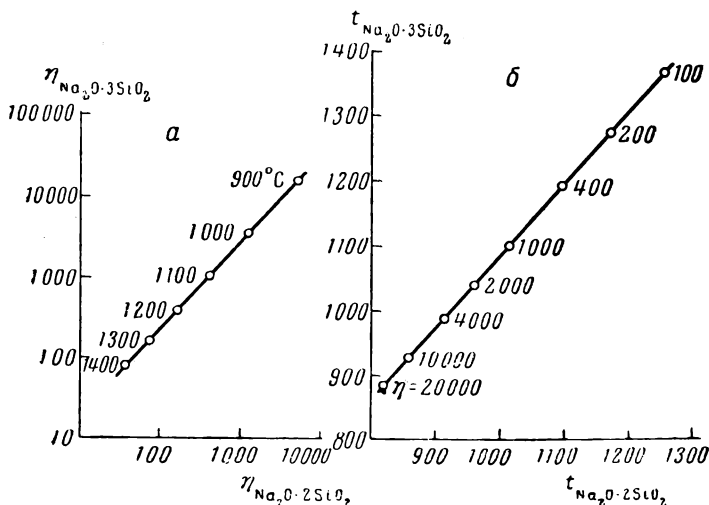


Рис. 146. Взаимосвязи между вязкостью η (па) стекол состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ при различных температурах (а) и между температурами t °С стекол $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ при различных вязкостях [20]

даже при значительной разнице соответственно в P или C_P (см. рис. 145), то этого нельзя сказать об остальных четырех уравнениях.

Остановимся еще на одном примере применения шестого метода сравнительного расчета к многокомпонентным системам — на вязкости расплавленных силикатных стекол [20]. В данном случае можно воспользоваться зависимостью

$$\eta_{c_2} = A_6 \eta_{c_1} + B_6; \quad (\text{VI}, 19)$$

здесь в функциональных шкалах сопоставлена вязкость стекла при двух значениях концентрации в зависимости от температуры. Это уравнение

должно привести к удовлетворительным результатам для стекол, близких по составу и структуре. Так как (VI, 19) в неявной форме выражает температурную зависимость вязкости, то характер функциональной шкалы обусловлен характером зависимости $\eta - t$. Если, например, считать, что (VI, 19) имеет вид приближенного линейного уравнения

$$\lg \eta_c = A_6 \lg \eta_c + B_6, \quad (VI, 20)$$

то получим неравномерную шкалу температур. На одном примере это показано на рис. 146, а. Если же положить в основу равномерную шкалу температур, то соотношение (VI, 19) будет удовлетворяться при неравномерной шкале вязкости (см. рис. 146, б). В рассматриваемом случае удобно пользоваться уравнением

$$t_c = A_6 t_c + B_6, \quad (VI, 21)$$

являющимся инверсией уравнения (VI, 20). В уравнении (VI, 21) сравниваются значения температур двух жидкостей при равных значениях их вязкости. Наблюдающееся в области больших значений η сгущение шкалы вязкости на рис. 146, а и соответствующее ему разрежение шкалы температур на рис. 146, б отвечают резкому повышению вязкости при низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1132 (1955).
2. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 29, 1328 (1955).
3. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 1104 (1956).
4. Д. С. Циклис. Докл. АН СССР, 79, 289 (1951).
5. М. Х. Карапетьянц. Докт. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957.
6. В. Вукалович. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М., Машгиз, 1950.
7. Г. Д. Гальперн, Л. А. Коновалова, М. М. Кусakov. Труды Ин-та нефти АН СССР, 1, 223 (1955).
8. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин.
9. П. Бриджмен. Физика высоких давлений. М.—Л., ОНТИ, 1935.
10. П. И. Проценко, Н. П. Поповская. Ж. общ. химии, 24, 2119 (1954).
11. Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952.
12. Д. Б. Казарновская. Канд. дисс. М., МГУ, 1956.
13. Ю. Л. Каминский, И. Я. Бернштейн, О. Ф. Гинзбург. Докл. АН СССР, 145, 330 (1964).
14. В. И. Коробков, И. С. Галинкер. Ж. прикл. химии, 29, 1479 (1956).
15. Справочник химика. М.—Л., Госхимиздат, 1951—1952.
16. G. S. Kennerly. Econ. Geol., 39, 25 (1944); 45, 629 (1950).
17. Я. С. Казарновский, М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 25, 1092 (1941).
18. D. M. Newitt, R. P. Linstead, R. H. Sapiro, E. J. Voorman. J. Chem. Soc., 1937, 876.
19. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М.—Л., Госэнергоиздат, 1952.
20. М. Х. Карапетьянц. Стекло и керамика, № 1, 22 (1958).

ОБ ОБОСНОВАНИИ МЕТОДОВ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

1

В предыдущих главах были изложены шесть методов сравнительного расчета.

Этим методам соответствуют соотношения

$$G_{\Pi} = A_1 G_I + B_1, \quad (\text{VII}, 1)$$

$$G'' = A_2 G' + B_2, \quad (\text{VII}, 2)$$

$$G_{\Pi_2} = A_3 G_{\Pi_1} + B_3, \quad (\text{VII}, 3)$$

$$G_N = A_4 G_M + B_4, \quad (\text{VII}, 4)$$

$$G'' = A_5 G' + B_5, \quad (\text{VII}, 5)$$

$$G_{\Pi_2} = A_6 G_{\Pi_1} + B_6. \quad (\text{VII}, 6)$$

В соотношениях (VII, 1) и (VII, 2) при одинаковых условиях сравниваются соответственно значения одного свойства G в двух рядах I и II сходных веществ и двух свойств G' и G'' в одном ряду сходных веществ. В соотношении (VII, 3) сопоставляются значения одного свойства ряда сходных веществ при двух значениях Π_1 и Π_2 переменного параметра Π . В соотношениях (VII, 4) и (VII, 5) сравниваются соответственно значения одного свойства двух веществ M и N и два свойства одного вещества при одинаковых (но меняющихся от точки к точке) значениях переменного параметра Π . В соотношении (VII, 6) сопоставляется значение данного свойства одного вещества при двух значениях переменного параметра Π в зависимости от значения другого параметра Π' . При этом предполагается, что в общем случае сопоставление значений G должно осуществляться в функциональных шкалах, в частности $f(G) = G$.

Было показано также, что соотношения (VII, 1 — VII, 6) позволяют с той или иной степенью точности обобщить большой материал по многим свойствам разнообразных веществ и характеристикам различных процессов. Они отличаются простотой и удобством применения, требуют сравнительно немногих исходных данных и позволяют осуществить как интерполяцию, так и экстраполяцию.

Настоящая глава посвящена вопросу обоснования методов сравнительного расчета, т. е. выявлению необходимых и достаточных условий их применения (отдельные примеры см. также стр. 164 сл.).

Пусть для рассматриваемой системы

$$G = \psi(g, g_1, g_2, \dots, \Pi, \Pi', \Pi'', \dots), \quad (\text{VII}, 7)$$

где g, g_1, g_2, \dots — параметры вещества и Π, Π', Π'', \dots — параметры условий.

При фиксированных условиях (постоянные температура, давление, и т. д.) эта зависимость примет вид

$$G = \psi_1(g, g_1, g_2, \dots). \quad (\text{VII}, 8)$$

Если совокупность рассматриваемых объектов является рядом сходных веществ или таких, в структуре которых наблюдается определенная закономерность, то зависимость (VII, 8) превращается в

$$G = \psi_2(g). \quad (\text{VII}, 9)$$

К таким рядам относятся, в частности, гомологи одинакового строения, например $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$; соединения, отличающиеся только атомами — электронными аналогами, в частности KCl, KBr, KI; кристаллогидраты, отличающиеся лишь по числу молекул воды, например $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и т. д. В подобных случаях рассматриваемое свойство G будет однозначной функцией только одного параметра вещества. В качестве последнего в приведенных примерах можно было бы принять, в частности, число CH_2 -групп в молекуле n -алкана, порядковый номер галогена, количество молей кристаллизационной воды и т. д.

Допустим, что наряду с данной группой родственных веществ рассматривается другая, подобная ей. Например, не только n -алканы, но и 2-метилалканы; не только галогениды калия, но и галогениды рубидия; не только гидраты CaCl_2 , но и гидраты SrCl_2 и т. д. или в общем случае не только I ряд, но и II. Тогда, построив графики $G_I = f(g)$ и $G_{II} = f(g)$, мы убедились бы в том, что они выражаются сходными кривыми. Пусть это сходство проявляется в том, что при одинаковых значениях g соблюдается условие

$$\frac{\partial G_{II}}{\partial g} = A_1 \frac{\partial G_I}{\partial g}. \quad (\text{VII}, 10)$$

Тогда после интегрирования получим уравнение

$$G_{II} = A_1 G_I + B_1, \quad (\text{VII}, 11)$$

являющееся аналитическим выражением частного случая первого метода сравнительного расчета, т. е. соотношения (VII, 1) при условии, что в нем $f(G) = G$.

Рассмотрим теперь случаи, когда условие (VII, 10) не соблюдается, т. е. производные не пропорциональны друг другу:

$$\frac{\partial G_{II}}{\partial g} \neq A_1 \frac{\partial G_I}{\partial g}. \quad (\text{VII}, 12)$$

Допустим, однако, что существует интегрирующий множитель, при умножении на который неравенство (VII, 12) обращается в равенство, т. е.

$$\frac{\partial G_{II}}{\partial g} \varphi(G_{II}) = A_1 \frac{\partial G_I}{\partial g} \varphi(G_I). \quad (\text{VII}, 13)$$

Тогда, введя обозначение

$$\int \varphi(G) dG = f(G) + C, \quad (\text{VII}, 14)$$

после интегрирования получим

$$f(G_{II}) = A_1 f(G_I) + B_1. \quad (\text{VII}, 15)$$

Это равенство тождественно (VII, 1), когда сопоставление значений свойств следует осуществлять в функциональных шкалах. Таким образом, усло-

вием применения первого метода сравнительного расчета в общем случае будет равенство (VII, 13) и, в частности, (VII, 10).

Наконец, обратимся к еще более сложному случаю, когда совокупность рассматриваемых веществ каждой группы такова, что приходится учитывать несколько (минимум два) параметров вещества, т. е. обращаться к уравнению (VII, 8). Тогда условием соблюдения соотношения (VII, 1) будет справедливость системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G_{II}}{\partial g}\right)_{g_1, g_2, \dots} \varphi(G_{II}) &= A_I \left(\frac{\partial G_I}{\partial g}\right)_{g_1, g_2, \dots} \varphi(G_I), \\ \left(\frac{\partial G_{II}}{\partial g_1}\right)_{g, g_2, \dots} \varphi(G_{II}) &= A_I \left(\frac{\partial G_I}{\partial g_1}\right)_{g, g_2, \dots} \varphi(G_I), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII}, 16)$$

их число равно числу переменных параметров вещества g_i . Действительно, если, исходя из (VII, 15), найти частные производные от G по g, g_1, g_2, \dots , то непосредственно получим (VII, 16). Если же каждый член (VII, 16) умножить на соответствующие dg_i , а затем произвести суммирование по вертикали, то это приведет к уравнению

$$\varphi(G_{II}) \sum_{i=0}^n \left(\frac{\partial G_{II}}{\partial g_i}\right) dg_i = A_I \varphi(G_I) \sum_{i=0}^n \left(\frac{\partial G_I}{\partial g_i}\right) dg_i. \quad (\text{VII}, 17)$$

Но из зависимости (VII, 8) следует, что

$$dG = \sum_{i=0}^n \left(\frac{\partial G}{\partial g_i}\right) dg_i, \quad (\text{VII}, 18)$$

поэтому

$$\varphi(G_{II}) dG_{II} = A_I \varphi(G_I) dG_I. \quad (\text{VII}, 19)$$

Интегрируя уравнение (VII, 19), получаем соотношение (VII, 1).

Все эти рассуждения можно распространить с двух на большее число рядов.

Таким образом, в самом общем случае необходимым и достаточным условием применения первого метода сравнительного расчета является существование такого интегрирующего множителя φ , который удовлетворял бы следующему требованию: первые частные производные от G по различным параметрам вещества g_i (взятые при одинаковых значениях g_i), умноженные на φ , должны быть для сопоставляемых веществ пропорциональными друг другу. Это условие можно считать критерием подобия этих рядов. Если равенства (VII, 16), и в частности (VII, 13) и (VII, 10), являются приближенными, то приближенным окажется и соотношение (VII, 1).

Аналогичные рассуждения можно привести и по отношению к остальным пяти методам сравнительного расчета. Так, в частности, для четвертого метода вместо уравнений (VII, 8), (VII, 9), (VII, 10), (VII, 11), (VI, 13) и (VII, 16) получим соответственно

$$G = \varphi(\Pi, \Pi', \Pi'', \dots), \quad (\text{VII}, 20)$$

$$G = \psi_3(\Pi), \quad (\text{VII}, 21)$$

$$\frac{\partial G_N}{\partial \Pi} = A_4 \frac{\partial G_M}{\partial \Pi} (\Pi_N = \Pi_M), \quad (\text{VII}, 22)$$

$$G_N = A_4 G_M + B_4, \quad (\text{VII}, 23)$$

$$\frac{\partial G_N}{\partial \Pi} \varphi(G_N) = A_4 \frac{\partial G_M}{\partial \Pi} \varphi(G_M), \quad (\text{VII}, 24)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G_N}{\partial \Pi} \right)_{\Pi', \Pi'', \dots} \Phi(G_N) &= A_4 \left(\frac{\partial G_M}{\partial \Pi} \right)_{\Pi', \Pi'', \dots} \Phi(G_M), \\ \left(\frac{\partial G_N}{\partial \Pi'} \right)_{\Pi, \Pi'', \dots} \Phi(G_N) &= A_4 \left(\frac{\partial G_M}{\partial \Pi'} \right)_{\Pi, \Pi'', \dots} \Phi(G_M), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII}, 25)$$

причем во всех этих уравнениях значения соответствующих производных берутся при одинаковых значениях Π_i .

Следовательно, условием соблюдения соотношений (VII,1 — VII,6) является наличие [при данных условиях для различных веществ (систем) или при различных условиях для данного вещества (системы)] интегрирующей функции, умножение которой на соответствующие производные $\frac{\partial G}{\partial g_i}$ (или $\frac{\partial G}{\partial \Pi_i}$) приводит к пропорциональной зависимости между ними.

Зависимости, рассмотренные в настоящей главе, могут оказаться полезными как для обоснования различных частных уравнений методов сравнительного расчета, так и для вывода новых соотношений, причем возможны случаи, когда из одного линейного соотношения непосредственно следует ряд других.

2

Проиллюстрируем изложенное выше, ограничившись некоторыми примерами четвертого метода сравнительного расчета, которым соответствуют описанные в литературе уравнения.

Начнем с *однокомпонентной двухфазной системы*; для нее будет справедливо уравнение (VII, 21). Выберем в качестве свойства температуру кипения T , а в качестве параметра условий — давление сухого насыщенного пара P . Тогда в соответствии с зависимостью (VII, 24) будем иметь

$$\frac{\partial T_N}{\partial P} \Phi(T_N) = A_4 \frac{\partial T_M}{\partial P} \Phi(T_M) (P_N = P_M). \quad (\text{VII}, 26)$$

Введем в соответствии с уравнением, аналогичным (VII, 14), обозначение

$$\int \Phi(T) dT = f(T) + c. \quad (\text{VII}, 27)$$

Если теперь принять последовательно

$$f(T) = T, \quad (\text{VII}, 28)$$

$$f(T) = T^{-1} \quad (\text{VII}, 29)$$

и

$$f(T) = \ln T, \quad (\text{VII}, 30)$$

то найдем соответственно

$$\Phi(T) = \text{const}, \quad (\text{VII}, 31)$$

$$\Phi(T) = T^{-2} \quad (\text{VII}, 32)$$

и

$$\Phi(T) = T^{-1}. \quad (\text{VII}, 33)$$

Подставив найденные значения $\Phi(T)$ в (VII,26), получим соответственно дифференциальные уравнения

$$\frac{\partial T_N}{\partial P} = A_4 \frac{\partial T_M}{\partial P}, \quad (\text{VII}, 34)$$

$$\frac{\partial T_N}{\partial P} \frac{1}{T_N^2} = A_4 \frac{\partial T_M}{\partial P} \frac{1}{T_M^2} \quad (\text{VII}, 35)$$

и

$$\frac{\partial T_N}{\partial P} \frac{1}{T_N} = A_4 \frac{\partial T_M}{\partial P} \frac{1}{T_M}, \quad (\text{VII}, 36)$$

коэффициенты которых легко могут быть найдены из уравнения Клапейрона — Клаузиуса.

Интегрируя уравнения (VII,34), (VII,35) и (VII,36), получаем соответственно уравнения Дюринга [1]

$$T_N = A_4 T_M + B_4 (P_N = P_M) \quad (\text{VII}, 37)$$

и Хенглейна [2]

$$T_N^{-1} = A_4 T_M^{-1} + B_4 (P_N = P_M), \quad (\text{VII}, 38)$$

$$\ln T_N = A_4 \ln T_M + B_4 (P_N = P_M). \quad (\text{VII}, 39)$$

Если принять $G = P$ и $\Pi = T$, т. е. исходить из соотношений

$$\frac{\partial P_N}{\partial T} \varphi(P_N) = A_4 \frac{\partial P_M}{\partial T} \varphi(P_M) \quad (T_N = T_M) \quad (\text{VII}, 40)$$

и

$$\int \varphi(P) dP = f(P) + c, \quad (\text{VII}, 41)$$

и принять, что

$$f(P) = P^{-1}, \quad (\text{VII}, 42)$$

то это дает дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial P_N}{P_N} \frac{1}{\partial T} = A_4 \frac{\partial P_M}{P_M} \frac{1}{\partial T}, \quad (\text{VII}, 43)$$

коэффициент которого также может быть определен из уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Интегрируя (VII,43), получаем уравнение Киреева [3]

$$\ln P_N = A_4 \ln P_M + B_4 (T_N = T_M). \quad (\text{VII}, 44)$$

Уравнения (VII,37), (VII,38), (VII,39) и (VII,44) являются примерами соотношения (VII,4).

Некоторые другие примеры соотношений, являющихся предельными случаями (VII,4), были описаны в [4].

На примере *однокомпонентных однофазных систем* рассмотрим случаи, когда из одного уравнения сравнительного расчета непосредственно следуют другие. Ко многим свойствам, для которых справедливо соотношение (VII,23), относится и энтропия S . Это означает, что

$$S_N = A_4 S_M + B_4. \quad (\text{VII}, 45)$$

Сочетая условие

$$\frac{\partial S_N}{\partial T} = A_4 \frac{\partial S_M}{\partial T} \quad (\text{VII}, 46)$$

применимости уравнения (VII,45) с термодинамическим уравнением

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}, \quad (\text{VII}, 47)$$

получим

$$\left(\frac{C_P}{T} \right)_N = A_4 \left(\frac{C_P}{T} \right)_M \quad (\text{VII}, 48)$$

или в соответствии с тем, что $T_N = T_M$,

$$(C_P)_N = A_4 (C_P)_M. \quad (\text{VII}, 49)$$

Из уравнения (VII,49) в связи с тем, что

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{VII},50)$$

непосредственно следует уравнение

$$H_N = A_4 H_M + B_4. \quad (\text{VII},51)$$

Если справедливо уравнение (VII,50), то можно пользоваться и уравнением

$$(H^\circ - H_0^\circ)_N = A_4 (H^\circ - H_0^\circ)_M + B_4. \quad (\text{VII},52)$$

Очевидно, наклоны прямых $S_N - S_M$, $(C_P)_N - (C_P)_M$, $H_N - H_M$ и $(H - H_0^\circ)_N - (H - H_0^\circ)_M$ будут совпадать; очевидно также, что степень точности уравнения (VII,49) не зависит от значения B_4 в уравнениях (VII,45), (VII,51) и (VII,52) (этот коэффициент, в частности, может оказаться равным нулю). В случае же приближенности условия $A_4 = \text{const}$ ход величины A_4 будет для S , C_P и H практически одинаковым.

Обратимся теперь к *двухкомпонентной однофазной системе*. Примем $G = c$ (концентрация растворенного вещества) и $\Pi = T$; тогда в соответствии с (VII,24)

$$\frac{\partial c_N}{\partial T} \Phi(c_N) = A_4 \frac{\partial c_M}{\partial T} \Phi(c_M); \quad (\text{VII},53)$$

введя обозначение

$$\int \Phi(c) dc = f(c) + \text{const}. \quad (\text{VII},54)$$

и приняв последовательно

$$f(c) = c, \quad (\text{VII},55)$$

и

$$f(c) = c^{-1} \quad (\text{VII},56)$$

$$f(c) = \ln c, \quad (\text{VII},57)$$

получим соответственно

$$c_N = A_4 c_M + B_4 \quad (T_N = T_M), \quad (\text{VII},58)$$

$$c_N^{-1} = A_4 c_M^{-1} + B_4 \quad (T_N = T_M) \quad (\text{VII},59)$$

и

$$\ln c_N = A_4 \ln c_M + B_4 \quad (T_N = T_M). \quad (\text{VII},60)$$

Зависимость (VII,58) установил Чин [5] для водных растворов, причем для сходных солей, содержащих слабогидратированные ионы и обладающих сложной структурой $B_4 = 0$, т. е.

$$c_N = A_4 c_M, \quad (\text{VII},61)$$

а для солей, содержащих сильно гидратированные ионы, $A_4 \approx 1$, т. е.

$$c_N = c_M + B_4. \quad (\text{VII},62)$$

Уравнение (VII,59) предложил Скотт [6], уравнение (VII,60) — Джонсон и соавторы [7].

Примем $G = T$ и $\Pi = c$, т. е. будем исходить из уравнения

$$\frac{\partial T_N}{\partial c_N} \Phi(c_N) = A_4 \left(\frac{\partial T}{\partial c} \right)_M \Phi(c_M); \quad (\text{VII},63)$$

тогда, допустив, что в уравнении, подобном (VII,27), $f(T) = T$, получим уравнение

$$T_N = A_4 T_M + B_4, \quad (\text{VII},64)$$

предложенное Перри и Смитом [8].

Примером применения четвертого метода сравнительного расчета к величинам, характеризующим *химическое взаимодействие*, может служить зависимость, в которой $G = K$ (константа химического равновесия) и $\Pi = T$. В этом случае условие линейности

$$\frac{\partial K_N}{\partial T} \varphi(K_N) = A_4 \frac{\partial K_M}{\partial T} \varphi(K_M) (T_N = T_M) \quad (\text{VII}, 65)$$

аналогично уравнению (VII,40) и (VII,53). Здесь индексы M и N относятся к двум сходным реакциям. Тогда из уравнения

$$\int \varphi(K) dK = f(K) + c, \quad (\text{VII}, 66)$$

подобного уравнению (VII,41), и из допущения

$$f(K) = K^{-1} \quad (\text{VII}, 67)$$

получим уравнение

$$\ln K_N = A_4 \ln K_M + B_4 (T_N = T_M), \quad (\text{VII}, 68)$$

подобное уравнениям (VII,44) и (VII,60) и тождественное предложенному В. А. Киреевым для однотипных реакций [9] и распространенному им на аналогичные реакции различных членов одного гомологического ряда [10]. Частным примером (VII,68) является уравнение

$$\ln K_N = \ln K_M + B_4 (T_N = T_M), \quad (\text{VII}, 69)$$

которое, как показал Киреев, справедливо для реакций с высокой степенью однотипности, причем для однотипных реакций высших членов одного гомологического ряда, обладающих аналогичным строением, можно считать, что в (VII,69) $B_4 = 0$ (см. [11]), т. е., что справедливо уравнение

$$K_N = K_M (T_N = T_M). \quad (\text{VII}, 70)$$

Если же исходить из условия, что $G = T$ и $\Pi = K$, т. е. применить (VII,24) в виде условия

$$\left(\frac{\partial T}{\partial K}\right)_N \varphi(T_N) = A_4 \left(\frac{\partial T}{\partial K}\right)_M \varphi(T_M) \quad (K_N = K_M), \quad (\text{VII}, 71)$$

то, введя обозначение, аналогичное (VII,27), а вслед за этим и допущения, подобные соответственно (VII,28), (VII,29) и (VII,30), получим соотношения, аналогичные (VII,37), (VII,38) и (VII,39), которые также были описаны Киреевым [12]. Значения коэффициентов в последних можно определить на основании уравнения Вант-Гоффа (см. [12]).

Если можно считать, что изменение энтропии в однотипных реакциях примерно одинаково [12], то можно получить уравнение

$$\ln T_N = \ln T_M + B_4 (K_N = K_M), \quad (\text{VII}, 72)$$

т. е.

$$T_N = A_4 T_M (K_N = K_M) \quad (\text{VII}, 73)$$

3

Изложенное в первом разделе главы обоснование методов сравнительного расчета [13—15] связано с введением интегрирующего множителя. Возможно и другое обоснование [16]; оно излагается ниже.

Рассмотрим два ряда родственных соединений. Пусть свойства первого ряда описываются функцией $G_I(g)$, а второго — $G_{II}(g)$, причем в интервале значений $g = g_1$ и $g = g_2$ эти функции непрерывны, имеют конечные производные и $G'_{II}(g) \neq 0$. Тогда в этом интервале значений параметра вещества g , согласно теореме Коши (см., напри-

мер, [17]), при $g = g_j (g_1 < g_j < g_2)$ справедливо равенство

$$\frac{G_I(g_2) - G_I(g_1)}{G_{II}(g_2) - G_{II}(g_1)} = \frac{dG_I(g)}{dG_{II}(g)}. \quad (\text{VII},74)$$

Оно является обоснованием первого метода сравнительного расчета, так как соотношение (VII,1) можно представить в виде

$$\frac{dG_I(g)}{dG_{II}(g)} = A_1. \quad (\text{VII},75)$$

Очевидно,

$$A_1 = \frac{G_I(g_2) - G_I(g_1)}{G_{II}(g_2) - G_{II}(g_1)}, \quad (\text{VII},76)$$

откуда

$$B_1 = \frac{G_I(g_2) G_{II}(g_1) - G_I(g_1) G_{II}(g_2)}{G_{II}(g_2) - G_{II}(g_1)}. \quad (\text{VII},77)$$

Предельным случаям (VII,1) отвечают соотношения

$$G_{II}(g) = A_1 G_I(g), \quad (\text{VII},78)$$

$$G_{II}(g) = G_I(g) + B_1, \quad (\text{VII},79)$$

$$G_{II}(g) = G_I(g) \quad (\text{VII},80)$$

или соответственно

$$\frac{G_{II}(g_2)}{G_{II}(g_1)} = \frac{G_I(g_2)}{G_I(g_1)}, \quad (\text{VII},81)$$

$$G_{II}(g_2) - G_{II}(g_1) = G_I(g_2) - G_I(g_1) \quad (\text{VII},82)$$

и

$$\frac{G_{II}(g_2) - G_{II}(g_1)}{G_I(g_2) - G_I(g_1)} = 1, \quad \frac{G_{II}(g_2)}{G_{II}(g_1)} = \frac{G_I(g_2)}{G_I(g_1)}. \quad (\text{VII},83)^1$$

Аналогичные результаты могут быть получены и для остальных пяти методов сравнительного расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. D ü h r i n g. Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie. Erste Folge. Leipzig, 1878.
2. F. A. H e n g l e i n. Z. anorg. allg. Chem., 114, 234 (1920); Z. Elektrochem., 26, 431 (1920).
3. В. А. К и р е е в. Ж. физ. химии, 2, 233, 1931; Z. anorg. allg. Chem., 197, 350 (1931); Ж. прикл. химии, 1, 1 (1931); Кокс и химия, № 8, 56 (1933); Нефтяное хозяйство, № 2, 67 (1934); D. F. O t h m e r. Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., 32, 841 (1940).
4. М. Х. К а р а п е т ь я н ц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 22, 100 (1956).
5. С. С. Ч и н. Ж. физ. химии, 26, 960, 1225 (1952).
6. S c o t t. J. Phys. Chem., 33, 1009 (1929).
7. A. I. J o h n s o n, C h e n - J u n g H u a n g, K w e i T i - k a n g. Canad. J. Technol., 32, 123 (1954).
8. J. H. P e r r y, E. R. S m i t h. Ind. Eng. Chem., 25, 195 (1933).
9. В. А. К и р е е в. В кн.: Сборник работ по физической химии. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 181, 197; Acta Phys.-chim. URSS, 20, 905 (1945); 21, 159 (1946).
10. В. А. К и р е е в. Ж. физ. химии, 28, 372 (1954).
11. В. А. К и р е е в. Усп. химии, 23, 921 (1954).
12. В. А. К и р е е в. Ж. физ. химии, 34, 945 (1960).
13. М. Х. К а р а п е т ь я н ц. В сб.: Научно-технич. конференция МХТИ им. Д. И. Менделеева. Тезисы докладов, 1960, стр. 7; М. Х. К а р а п е т ь я н ц, Ч э н Г у а н г - ю е. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 38, 59 (1962).
14. М. Х. К а р а п е т ь я н ц, Ч э н Г у а н г - ю е. Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. Гостоптехиздат, 1961.
15. М. Х. К а р а п е т ь я н ц, Ч э н Г у а н г - ю е. Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. Пекин. Китайское научное издательство, 1963 (на кит. яз.).
16. Л. П. Х о л п а н о в, М. Х. К а р а п е т ь я н ц. Ж. физ. химии, 38, 2093 (1964).
17. Г. М. Ф и х т е н г о л ь ц. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Том I. М., Физматгиз, 1962.

¹ В простейшем частном случае, когда (VII,9) имеет вид $G = ag + b$ (например, для свойств высших гомологов в стандартном состоянии), с помощью теоремы Лагранжа [17] получаем уравнения, подобные (VII,74—VII,83).

ПЕРЕХОД ОТ ЕДИНИЧНОГО К НЕСКОЛЬКИМ СОПОСТАВЛЕНИЯМ

При описании методов сравнительного расчета были рассмотрены различные уравнения и графики, каждый из которых отвечал одному сопоставлению. Теперь рассмотрим для каждого из шести методов возможность одновременного осуществления нескольких сопоставлений [1]. Такие сопоставления, к сожалению, используются сравнительно редко. В то же время они значительно расширяют рамки применения методов сравнительного расчета, позволяют во многих случаях устранить выпадение первых членов ряда, а также позволяют установить связь между отдельными методами. Кроме того, возрастает возможность проверки значений данного свойства, рекомендованных различными авторами. Переход к нескольким прямым свидетельствует о том, что значения данного свойства образуют совокупность величин, т. е. являются системой значений. Создается возможность решить и другие задачи, в частности придать количественный характер ряду закономерностей (например, отклонению от аддитивности в значениях свойств).

ПЕРВЫЙ МЕТОД СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

При использовании первого метода сравнительного расчета соотношение (I, 1) распространяется с I и II рядов сходных веществ на большее их число, т. е. применяется соотношение

$$G_i = A_1 G_1 + B_1, \quad (\text{VIII}, 1)$$

в котором $i = \text{II}, \text{III} \dots$

Нанесем на ось ординат чертежа, подобного рис. 1, 4 и др., свойство стандартного ряда веществ $A_1 B_1$, применив, как и раньше, равномасштабные оси координат (рис. 147, а). Тогда получим прямую, которая будет биссектрисой координатного угла (пунктирная прямая 1—3); на ней нанесены значения свойства веществ $A_1 B_1$ (точка 1), $A_2 B_1$ (точка 2) и $A_3 B_1$ (точка 3). Прямая 4—6, характеризующая изменение того же свойства в сопоставляемом ряду веществ $A_i B_2$ ($A_1 B_2$, $A_2 B_2$ и $A_3 B_2$), не будет параллельна ранее нанесенной прямой, так как в общем случае коэффициент A_1 в уравнении (VIII, 1) будет меняться от одного ряда веществ к другому. Это обусловлено тем, что различие в значениях свойств двух веществ, молекулы которых обладают общей составной частью (A_1 , A_2 , A_3), будет в той или иной мере зависеть от другой неодинаковой составляющей этих молекул (B_2).

Введем в сопоставление III ряд веществ $A_i B_3$ ($A_1 B_3$, $A_2 B_3$, $A_3 B_3$), подобных веществам I и II рядов. Построенная для этого ряда

веществ прямая (7-9), очевидно, также будет пересекаться с пунктирной. Примем, что эта точка пересечения (O) совпадает с ранее полученной. Это допущение, которое означает, что линии $G_{A_i B_1} - g_{A_i}$, $G_{A_i B_2} - g_{A_i}$ и $G_{A_i B_3} - g_{A_i}$ образуют для родственных веществ семейство кривых, является правдоподобным. Действительно, рассмотрение взаимосвязи

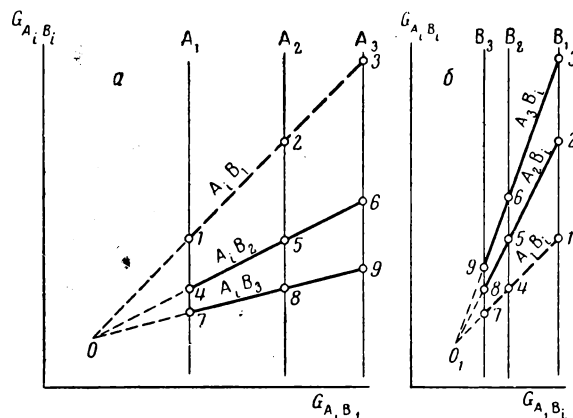


Рис. 147. Взаимосвязь между значениями свойства G в нескольких рядах сходных веществ $A_i B_i$ (схема)

a — сопоставление значений свойства G в ряду $A_i B_1$ и в рядах $A_i B_2$, $A_i B_3$ (переменная часть молекулы — B_i); b — сопоставление свойства G в ряду $A_1 B_i$ и в рядах $A_2 B_i$, $A_3 B_i$ (переменная часть молекулы — A_i)

значений свойства веществ, которым отвечают точки, расположенные на двух вертикалях рис. 147, a (например, на вертикалях 1-4-7 и 2-5-8), также приводит к прямой (рис. 147, b ; 8-5-2). Последнее же очевидно и априори, так как является следствием того, что применение соотношения (I,1) в общем случае не зависит от того, какими атомами будут отличаться друг от друга вещества в сопоставляемых рядах. Так, сравнивая межатомные расстояния в рядах $X_1^V - X_2^I$, можно сопоставлять частицы с переменными X_2^I (например, $X_2^I = \text{Cl}$ и $X_2^I = \text{Br}$) или с переменными X_1^V (например, $X_1 = \text{As}^V$ и $X_1 = \text{Sb}^V$).

Комбинируя различные вертикальные разрезы на рис. 147, a , легко получить ряд прямых, причем, если в каждом случае в качестве аргумента принять значения G , отвечающие одному и тому же ряду веществ (стандартный ряд), т. е. одной и той же вертикали на рис. 147, a , то образуется совокупность прямых, подобная изображенной на схематическом рис. 147, b .

Координаты точек O (рис. 147, a) и O_1 (рис. 147, b) совпадают. Действительно, из рис. 147, a следует, что

$$\frac{G_{A_1 B_2} - y_0}{G_{A_1 B_3} - y_0} = \frac{G_{A_2 B_2} - y_0}{G_{A_3 B_2} - y_0}, \quad (\text{VIII}, 2)$$

где $y_0 = x_0$ — координаты точки O . Заменив для простоты буквенный индекс номером соответствующих точек на рис. 147, a и обозначив значения свойства через y , можно переписать уравнение (VIII, 2) в виде

$$\frac{y_4 - y_0}{y_7 - y_0} = \frac{y_6 - y_0}{y_8 - y_0}. \quad (\text{VIII}, 3)$$

Из подобия треугольников на рис. 147, b следует, что

$$\frac{y_4 - y_0}{y_7 - y_0} = \frac{y_6 - y_0}{y_8 - y_0}. \quad (\text{VIII}, 4)$$

Из уравнений (VIII, 3) и (VIII, 4) вытекает равенство

$$y_0 = y_1,$$

которое отвечает совпадению ординат, а поэтому и абсцисс точек O и O_1 .

Разумеется все вышесказанное означает лишь простое совмещение на одном рисунке нескольких прямых. Мы рассмотрели некоторые аналитические свойства этих совмещений, которые можно распространить с трех рядов веществ на большее их число.

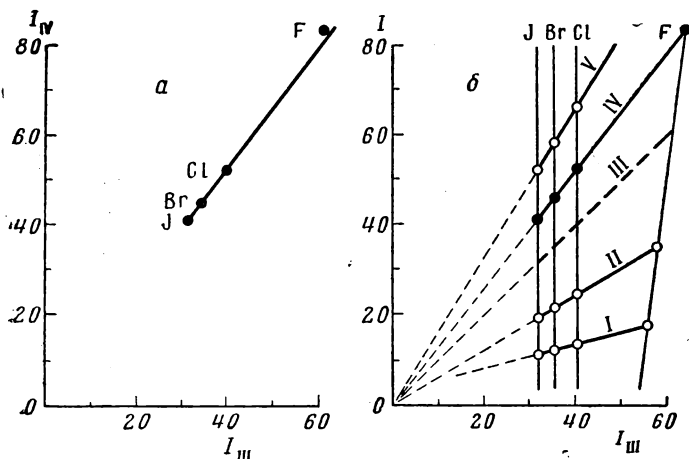


Рис. 148. Взаимосвязь между третьим и четвертым потенциалами ионизации $I(\text{эв})$ галогенов (а) и третьего и первого, второго, четвертого и пятого потенциалов ионизации галогенов (б) [2]

На одном примере это показано на рис. 148 и 149. На рис. 148, а дано единичное сопоставление, подобное рассмотренным в главе I (сравниваются третий и четвертый потенциалы ионизации галогенов), справа — несколько сопоставлений (в том же ряду атомов третий ионизационный потенциал сравнивается с первым, вторым, четвертым и пятым). Из рис. 148, б видно, что линии образуют систему прямых, сходящихся примерно в одной точке. Выпадение точек для фтора (см. рис. 148, а), которое, естественно, возрастает по мере перехода к рядам веществ, все более отличающимся от стандартного ряда, практически компенсируется при переходе для фтора к наклонной линии. Сходство фтора с остальными галогенами проявляется в том, что точки для него, как и для остальных галогенов, ложатся практически на прямую линию.

Распространение соотношения (VIII, 1) с двух рядов на большее их число позволяет осуществить и иные сопоставления. Покажем это на том же примере. Выберем в качестве стандартного ряда ионы хлора, т. е. нанесем на ось абсцисс (рис. 149) значения потенциалов ионизации I , отложенные на оси ординат рис. 148, а вдоль соответствующей вертикали. По оси ординат отложим потенциалы ионизации других атомов. Тогда получим систему прямых (рис. 149), причем линии для Br и J при своем продолжении сходятся примерно в одной точке (в той же точке, что и на рис. 148). Линия для фтора располагается в стороне (пересекая остальные в разных точках), но также оказывается прямой.

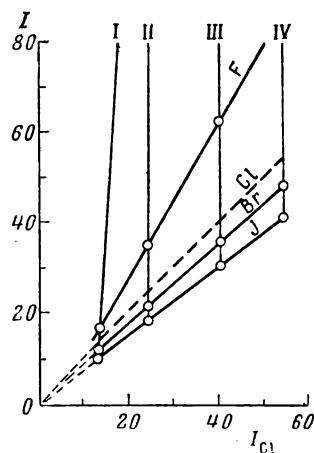


Рис. 149. Взаимосвязь между первым, вторым, третьим и четвертым потенциалами ионизации $I(\text{эв})$ хлора и других галогенов [2]

Ранее уже отмечалось (см., например, стр. 14) отклонение первых членов ряда; оно обусловлено тем, что соединения элементов второго периода для неорганических веществ, первые члены гомологических рядов (например, изобутан) для органических соединений и т. д. несколько выпадают из общих закономерностей в свойствах соединений, соответствующих им по группе периодической системы и по гомологическим рядам. Эти отклонения могут стать значительными, когда части молекулы, которыми рассматриваемый ряд отличается от стандартного, относительно сильно различаются. Это подтверждается не только рис. 148 и 149, но и рядом приводимых ниже примеров. Из этих примеров видно также, что из выпадающих в каждом ряду веществ в свою очередь образуется линия, причем, ввиду того, что отклонение выпадающих точек от каждой прямой будет закономерным (прямые описывают свойства родственных веществ), то линия, образованная этими точками, также будет практически прямой. При продолжении она в общем случае не попадает в точку пересечения остальных прямых, а при расположении последних в вертикальном направлении будет наклонной. Таких выпадающих линий может быть несколько, однако в этом случае ряд точек пересечения будет располагаться с известной закономерностью¹. Степень отклонения прямых от вертикали (или от общей точки пересечения) определяется степенью отклонения свойств первых членов от остальных членов ряда.

К рассмотренным примерам можно было бы прибавить и ряд других, в частности взаимосвязь между поляризуемостью в различных рядах некоторых галогенидов элементов подгруппы Li (по данным [3]) и взаимосвязь между поверхностным натяжением в различных рядах расплавленных солей (по данным [2]).

Чистые вещества

Макросвойства

На рис. 150 сопоставлены значения молярных объемов (при абсолютном нуле) оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов элементов подгруппы бериллия. Прямые для Mg, Ca, Sr и Ba на рис. 150,а практически сходятся в одной точке, как и прямые для S, Se, Te на рис. 150,б. Выпадение точки для MgTe обусловлено прежде всего тем, что в отличие от прочих соединений магния, а также всех соединений Ca, Sr и Ba, образующих решетку типа NaCl, MgTe принадлежит к кристаллам типа цинковой обманки. Линии для BeX и MeO лежат несколько в стороне от остальных. Следует иметь в виду, во-первых, что значение $(V_0)_{\text{BeTe}}$ не известно и, во-вторых, что три соединения, для которых значения V известны, образуют кристаллы двух типов (BeO — тип вюрцита, BeS и BeSe — тип цинковой обманки), отличающихся от структуры остальных веществ. Однако в первом приближении можно считать, что $(V_0)_{\text{BeTe}} = 26 \text{ см}^3/\text{моль}$.

На рис. 151 взаимосвязь молярных объемов (при абсолютном нуле) представлена на примере соединений элементов первой группы. Линии для LiX и MeF выпадают, но также являются прямыми. Прямая для CsX (X = Cl, Br, J) оказалась между прямыми для KX и RbX, нарушая тем самым последовательность, отвечающую периодической системе элементов; кроме того, она не попадает в общую точку пересечения прямых для галогенидов Na, K и Rb (рис. 151,а). Это вызвано тем, что CsCl, CsBr и CsJ в отличие от других галогенидов образуют кристаллическую решетку типа CsCl, поэтому прямая, проведенная через общую точку пересечения и точку для CsF, позволяет определить значение V_0 для кристаллов CsX (X = Cl, Br, J), если бы они образовывали решетку типа NaCl.

¹ Из выпадения линий для некоторых рядов следует неудобство их выбора в качестве стандартных рядов.

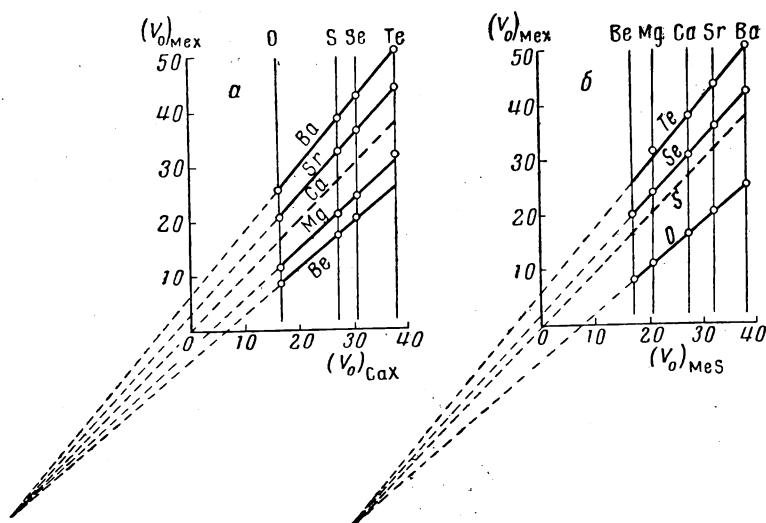


Рис. 150. Взаимосвязь между молярными объемами V_0 (см³) при 0°K [1]
 а — халькогениды кальция и других элементов подгруппы бериллия;
 б — сульфиды этих элементов и другие халькогениды

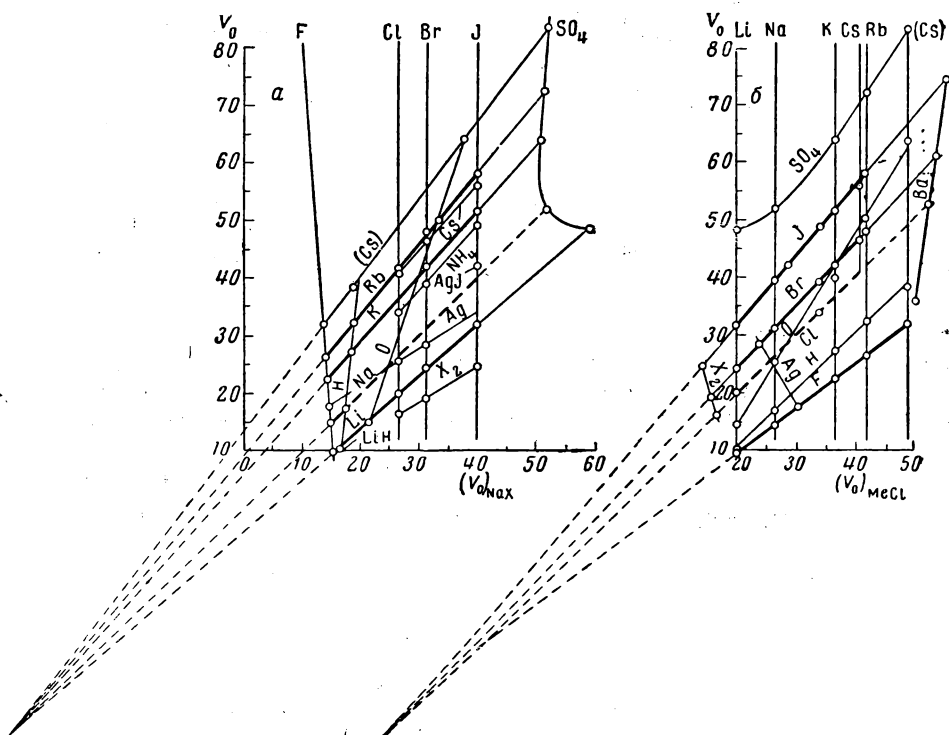


Рис. 151. Взаимосвязь между молярными объемами V_0 (см³) при 0°K [5]
 а — галогениды натрия и других элементов подгруппы лития, их гидраты, окислы, сульфаты, а также галогены и галогениды серебра и аммония; б — хлориды элементов подгруппы лития и другие галогениды этих элементов, их гидраты, окислы, сульфаты, а также галогены и галогениды серебра и бария

Правильность положения этой прямой подтверждается тем, что на нее ложатся и точки для других соединений цезия (CsH , Cs_2O , Cs_2SO_4). Сходство в расположении линий для галогенидов и гидридов непосредственно свидетельствует о близости свойств этих соединений, что отмечалось в ряде исследований. Здесь, так же как и на рис. 150, видна чувствительность объемов к структуре (см. расположение прямой для AgX). А так как неорганические вещества отличаются разнообразием кристаллических структур, то несмотря на наличие большого экспериментального материала построить ряд прямых для других групп веществ, аналогичный представленному на рис. 150 и 151, в настоящее время затруднительно.

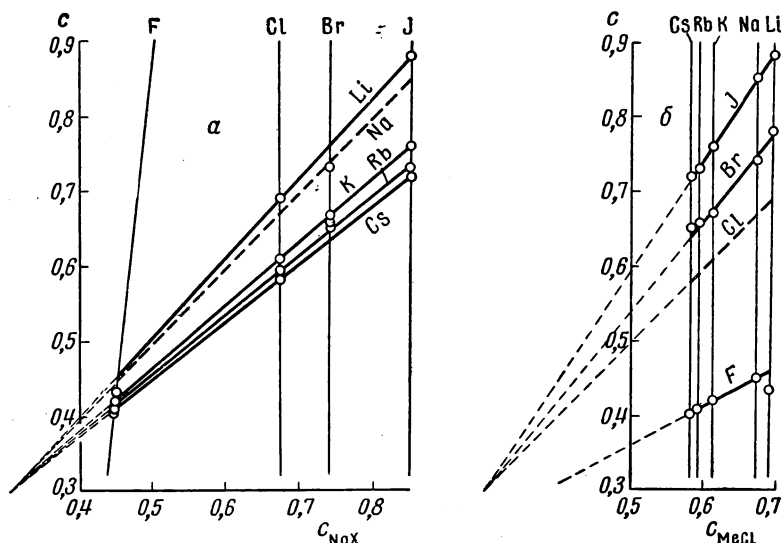


Рис. 152. Взаимосвязь между сжимаемостью c (отношение объема соединения к сумме объемов атомов) [6]
а — галогениды натрия и других элементов подгруппы лития; б — хлориды этих элементов и другие их галогениды

Из рис. 150 и 151 непосредственно следует, что привлечение уравнений вида (I, 76) для $G = V$ в ряде случаев не является достаточно обоснованным и может быть оправдано лишь не очень высокой точностью экспериментальных данных. Действительно, уравнение аддитивности объемов

$$V_{II} = V_I + B_I, \quad (\text{VIII}, 5)$$

как видно из указанных чертежей, не выполняется с достаточной точностью¹.

На рис. 152 сопоставлены константы абсолютного сжатия [6]

$$c = \frac{V_{\text{соед}}}{\Sigma V_{\text{ат}}}$$

галогенидов подгруппы лития. Учитывая невысокую точность значений этих величин, результаты следует признать удовлетворительными.

¹ Согласно Шредеру, если аналогичные бинарные соединения расположить в таблицы так, чтобы соединения одного и того же элемента находились на одной горизонтальной или вертикальной линии, то разность между молярными объемами на пересекающихся линиях будет одинаковой. Хотя эта правильность была ограничена ее автором изоморфными группами, однако даже в пределах таких групп отклонение от аддитивности может быть значительным (см., например, [5])

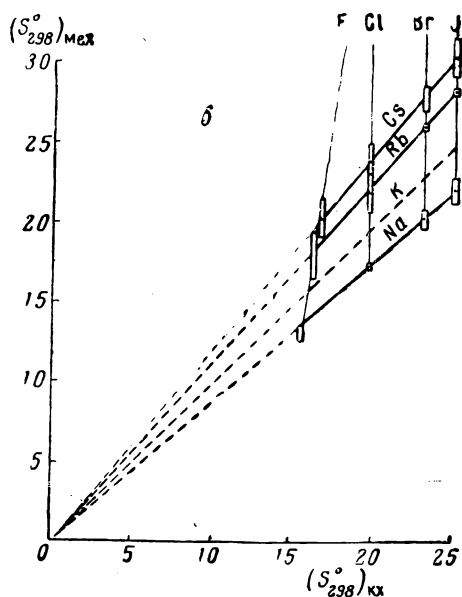
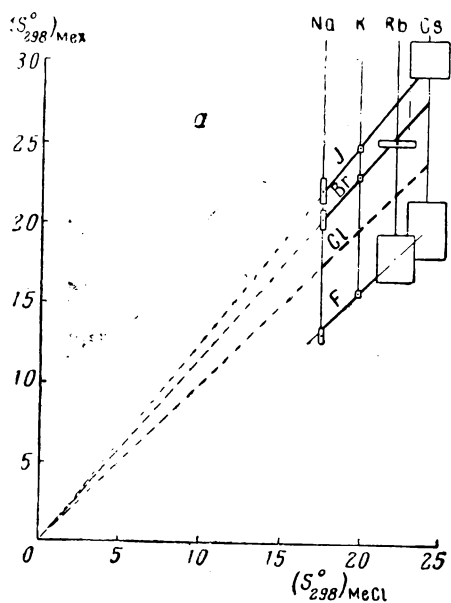


Рис. 153. Взаимосвязь между стандартными энтропиями S_{298}° (э.е.) [7,8]
 а — хлориды и другие галогениды натрия, калия, рубидия, цезия; б — галогениды калия и галогениды натрия, рубидия, цезия

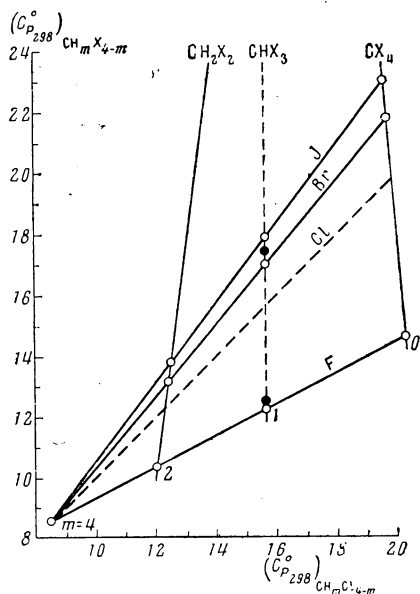


Рис. 154. Взаимосвязь между теплоемкостями C_p° (кал/моль·град) хлорпроизводных метана и других галогидпроизводных метана при 25° С
 ●—[9], ○—[11—13]

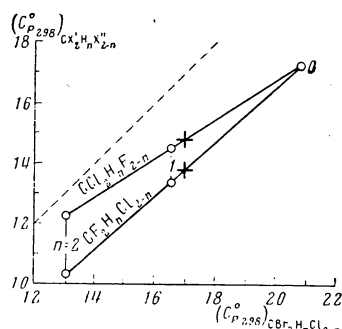


Рис. 155. Взаимосвязь между теплоемкостями C_p° (кал/моль·град) хлорбромпроизводных метана и некоторых других галогидпроизводных метана при 25° С

На рис. 153 сравниваются стандартные энтропии галогенидов подгруппы лития (размеры прямоугольника отвечают вероятной погрешности значений S_{298}°).

На рис. 154 и 155 представлены еще два сопоставления значения одного свойства в нескольких рядах веществ. Они отвечают случаям, когда все прямые совершенно точно сходятся в одной точке, причем последняя имеет вполне определенный физический смысл. На рис. 154 эта точка отвечает стандартной изобарной теплоемкости при 25° С общего члена сопоставляемых рядов (метана), на рис. 155 — той же характеристике дихлорметана.

Как видно из рис. 154, некоторая криволинейность зависимости $(C_P^\circ)_{\text{CH}_m\text{X}'_{4-m}} - (C_P^\circ)_{\text{CH}_m\text{X}''_{4-m}}$, возрастающая по мере увеличения различия в свойствах X' и X'' , практически устраняется путем применения для CH_2X_2 и CX_4 наклонных шкал. Линия для CHX_3 на рис. 154 должна быть близкой к вертикали, так как прямые для CH_2X_2 и CX_4 имеют противоположный наклон. Из этого, в частности, следует, что значение теплоемкости CHF_3 , равное 12,49 кал/моль·град [9], несколько уступает по точности значениям 12,20 [11], 12,21 [12] и 12,198 [13], а для CHBr_3 величина $C_{P,298}^\circ$ ближе к 16,99 [11] и 17,08 [13], чем к 17,44 [9]¹.

Рис. 155 отличается от рис. 154 тем, что линия, отвечающая величинам, отложенным на оси абсцисс (она, как всегда, изображена пунктиром), не попадает в точку пересечения остальных прямых. Это очевидно и из сопоставления характера сравниваемых рядов веществ.

Из расположения точек на прямых рис. 154 и 155 видно, что применение уравнений

$$(C_P^\circ)_{\text{CX}_2\text{Y}_2} = 1/2 [(C_P^\circ)_{\text{CX}_4} + (C_P^\circ)_{\text{CY}_4}] \quad (\text{VIII}, 6)$$

$$\text{и} \quad (C_P^\circ)_{\text{CX}_2\text{YZ}} = 1/2 [(C_P^\circ)_{\text{CX}_2\text{Y}_2} + (C_P^\circ)_{\text{CX}_2\text{Z}_2}] \quad (\text{VIII}, 7)$$

для расчета значений C_P° неизученных веществ может привести лишь к приближенным результатам².

Микросвойства

Обратимся к примерам нескольких сопоставлений для микросвойств. Начнем с межатомных расстояний d в молекулах газообразных соединений в нескольких рядах сходных веществ [22, 27].

На рис. 156 приведены значения d для галогенидов элементов подгруппы бериллия, заимствованные из [10, 14—17] (см. также [18]). Все эти экспериментальные данные весьма надежны и получены в одной лаборатории. На рис. 156 нанесены данные и для гидридов, свидетельствующие об их сходстве с фторидами, а также для галогенидов кадмия [19] и цинка [20], указывающие на отличие последних от галогенидов подгруппы бериллия (иной наклон прямых, выпадение точек для фторидов). Это сопоставление позволяет сделать ряд выводов. Для всех молекул (вероятно, за исключением BeF_2) погрешность результатов расчета лежит в пределах ошибки опыта, которая показана высотой и шириной прямоугольника (для тех веществ, для которых она известна). Если значения $d_{\text{Be-F}} = 1,36$ и $d_{\text{Be-Cl}} = 1,7 \text{ \AA}$, рекомендованные в [21], правдоподобны, то этого нельзя сказать о значении $d_{\text{Ca-F}} = 2,02$ и особенно о значении $d_{\text{Ca-Cl}} = 1,86 \text{ \AA}$ из той же сводки. По окончании работы над статьей [22] ее авторы познакомились с исследованием [23], в котором экспериментальным путем было

¹ Менее точные значения отмечены на рис. 154 залитым контуром.

² Степень точности этих уравнений различна. Действительно, если на рис. 155 точка для $n = 1$ в первом приближении лежит в центре каждой прямой (она отмечена крестиком), то на рис. 154 линия для CH_2X_2 делит все прямые на неравные части. Из рис. 154 видна также приближенность допущения, что $(C_P^\circ)_{\text{CHX}_3}$ равна полусумме $(C_P^\circ)_{\text{CH}_2\text{X}_2}$ и $(C_P^\circ)_{\text{CX}_4}$.

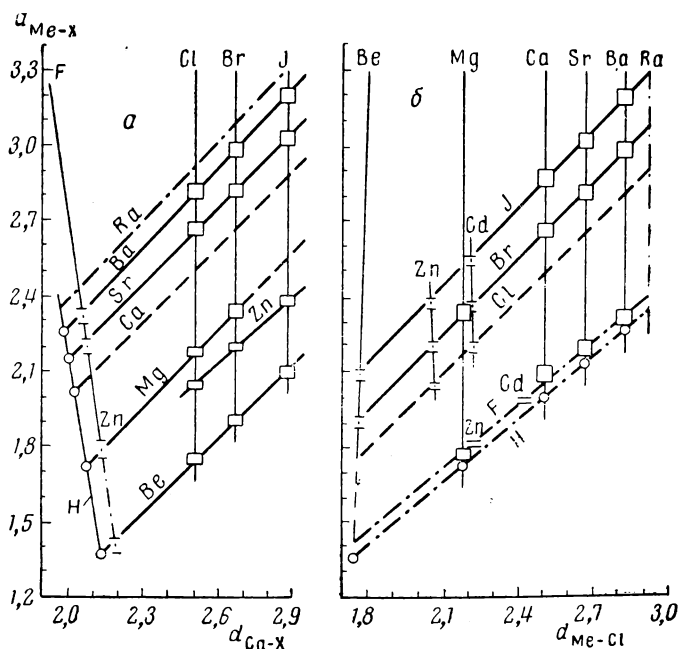


Рис. 156. Взаимосвязь межатомных расстояний d (Å) в газообразных галогенидах и гидридах элементов подгруппы бериллия [11–15, 16], а также цинка [20] и кадмия [19]
 — галогениды кальция и галогениды других элементов; б — хлориды и другие галогениды

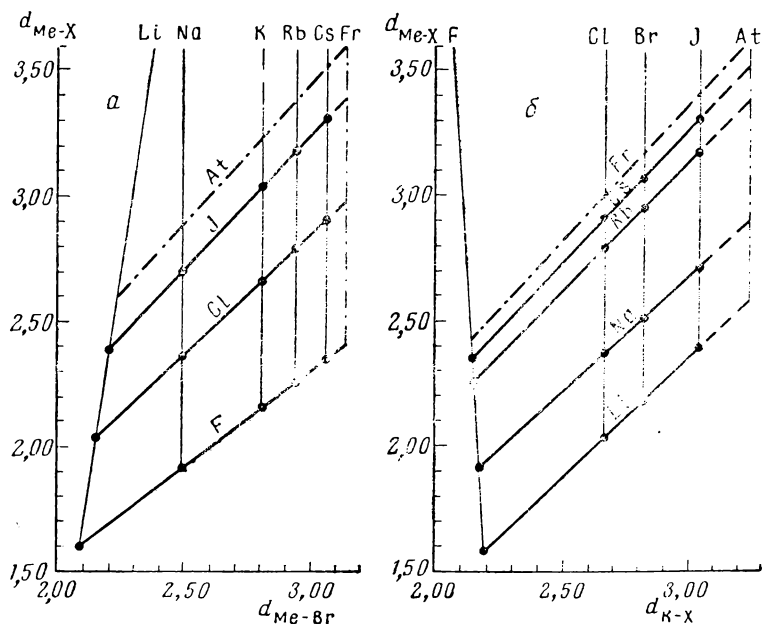


Рис. 157. Взаимосвязь межатомных расстояний d (Å) в газообразных галогенидах подгруппы лития [23, 24]
 а — бромиды и другие галогениды; б — галогениды калия и других элементов

найденно значение $d_{\text{Me-J}} = 2,52 \pm 0,03$ (по графику $d - z$ получаем $2,54 \text{ \AA}$ [24]); по рис. 154 находим $d_{\text{Me-J}} = 2,53 \text{ \AA}$, что полностью согласуется с опытным значением этой величины. На рис. 156 приведены также значения $d_{\text{Ra-X}}$ (соответственно 2,4; 2,92; 3,1; 3,3 и для Ra—H—2,35 \AA); они были вычислены с помощью уравнения (1,26). Рис. 157 иллюстрирует аналогичное сопоставление на примере газообразных галогенидов щелочных металлов. Наблюдающаяся в этом случае зависимость может быть представлена уравнениями

$$d_{\text{MeX}} = A_X d_{\text{MeBr}} + B_X \quad (\text{VIII}, 8)$$

и

$$d_{\text{MeX}} = A_{\text{Me}} d_{\text{KX}} + B_{\text{Me}}. \quad (\text{VIII}, 9)$$

Этот пример представляет тот интерес, что охваченные им вещества являются единственными, для которых экспериментальные значения d весьма точны (погрешность порядка 0,0001 \AA [25, 26]). Поэтому уравнения (VIII, 8) и (VIII, 9) позволяют с наибольшей эффективностью проверить надежность метода сравнительного расчета.

Т а б л и ц а 29

Сопоставление опытных [25] и вычисленных по уравнениям (VIII, 8) и (VIII, 9) значений межатомных расстояний $d(\text{\AA})$ в молекулах газообразных галогенидов щелочных металлов [27]

Молекула	d			Молекула	d		
	по [25]	вычислено по			по [25]	вычислено по	
		VIII, 8	VIII, 9			VIII, 8	VIII, 9
LiF	—	~1,61*	~1,60**	RbF	2,26554***	2,259	2,265**
LiCl	—	~2,035*	2,0202	RbCl	2,7867	2,7883	2,7868
LiBr	2,1704		(2,1704)	RbBr	2,9448	—	2,9445
LiJ	2,3919	~2,395*	(2,3919)	RbJ	3,1769	3,1773	3,1772
NaF	—	1,925	~1,922**	CsF	2,3453	2,355	2,347**
NaCl	2,3606	2,3593	2,3602	CsCl	2,9062	2,9058	2,9062
NaBr	2,5020	—	2,5019	CsBr	3,0720	—	3,0715
NaJ	2,7115	2,7106	2,7119	CsJ	3,3150	3,3157	3,3154
KF	—	2,165	2,165**	FrF	—	2,414	2,411**
KCl	2,6666	2,6668	—	FrCl	—	2,976	2,980
KBr	2,8207	—	—	FrBr	—	—	3,145
KJ	3,0478	3,0475	—	FrJ	—	3,392	3,390

* Найденно по графику $d_{\text{MeX}} - d_{\text{MeBr}}$ (см. рис. 157, а).

** Найденно по графику $d_{\text{MeX}} - d_{\text{KX}}$ (см. рис. 157, б).

*** Заимствовано из работы [26].

Результаты вычисления значений d_{MeX} по уравнениям (VIII, 8) и (VIII, 9) приведены в табл. 29, где они сопоставлены с опытными данными [24, 25]. Здесь же приведены приближенные значения d для галогенидов франция. Как видно из этой таблицы, уравнение (VIII, 8) воспроизводит опытный материал для 11 веществ со средней погрешностью в 0,0023 \AA , причем эта погрешность уменьшится до 0,0009 \AA , если ориентироваться на экспериментальные значения d_{RbF} и d_{CsF} . Средняя же ошибка расчета по (VIII, 9) составляет всего 0,0004 \AA , т. е. соизмерима с погрешностью опытных данных. Единственным исключением является LiF, для которого результаты расчета, очевидно, наименее надежны. Однако найденное в

[24] значение $d_{\text{LiF}} = 1,60 \text{ \AA}$ удовлетворительно согласуется с недавно найденной величиной $1,545 \pm 0,006$ [28].

Из рис. 156 и 157 видна не только неаддитивность межатомных расстояний, вызванная влиянием поляризации ионов, ван-дер-ваальсовским взаимодействием между ними и другими факторами и проявляющаяся даже в простейших соединениях, где связи близки к ионным, но и закономерный ход в отклонениях от аддитивности, связанный с положением металлов и галогенов в периодической системе элементов. Здесь, так же как и в других случаях, наблюдается выпадение прямых для первых членов ряда (MeF , MeF_2 , LiX и BeX_2); причем, если для MeF и MeF_2 это выпадение примерно одинаково, то для LiX оно гораздо больше, чем для BeX_2 .

На рис. 158 показана связь между значениями d галогенидов подгруппы углерода. Наряду со значениями $d_{\text{Э-X}}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) нане-

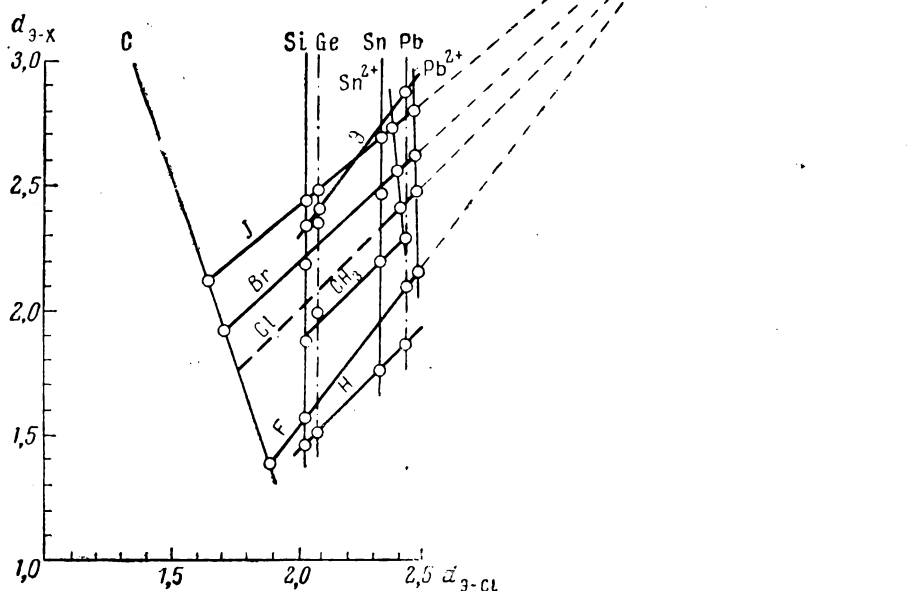


Рис. 158. Взаимосвязь межатомных расстояний d (Å) в связях Э-Cl ($\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) и Э-X ($\text{Э} = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{Br}, \text{J}$) [29]

сены также значения d и для связей Э-Э , $\text{CH}_3\text{-X}$, а также для Pb^{2+} и Sn^{2+} . Из рис. 158 видно, что отклонение от аддитивности в межатомных расстояниях для элементов IV группы значительно больше, чем для элементов I и II групп, и оно тем больше (в сторону уменьшения), чем сильнее проявляется ионный характер связи. Выпадение прямых C-X и Me-F вызвано тем, что соединения углерода и фтора являются первыми в рядах соответствующих сходных веществ. Некоторое отклонение прямых для Pb^{2+} и Sn^{2+} от вертикали свидетельствует об отклонении их свойств от свойств Э^{4+} ; характер же этого отклонения говорит о сходстве Pb^{2+} и Sn^{2+} . Рис. 156 позволяет оценить значения d для некоторых связей: $d_{\text{Pb-Br}} \approx 2,58$; $d_{\text{Pb-J}} \approx 2,77$; $d_{\text{Sn-Sn}} \approx 2,75 \text{ \AA}$; наиболее надежное значение $d_{\text{Si-Br}}$, по-видимому, ближе к $2,20$, $d_{\text{Ge-C}}$ — к $1,95$, $d_{\text{Ge-Br}}$ — к $2,27$ и $d_{\text{Sn-Br}}$ — к $2,50 \text{ \AA}$.

К перечисленным сопоставлениям можно прибавить некоторые другие, в частности взаимосвязи между частотами колебаний галогенидов щелочных металлов (по данным [30]), межионными расстояниями для них (по данным [31]), между молекулярными рефракциями различных неорганических соединений [32] и т. д.

Характеристики некоторых процессов

Рассмотрим несколько примеров применения первого метода сравнительного расчета для сопоставления характеристик фазовых превращений и химических процессов.

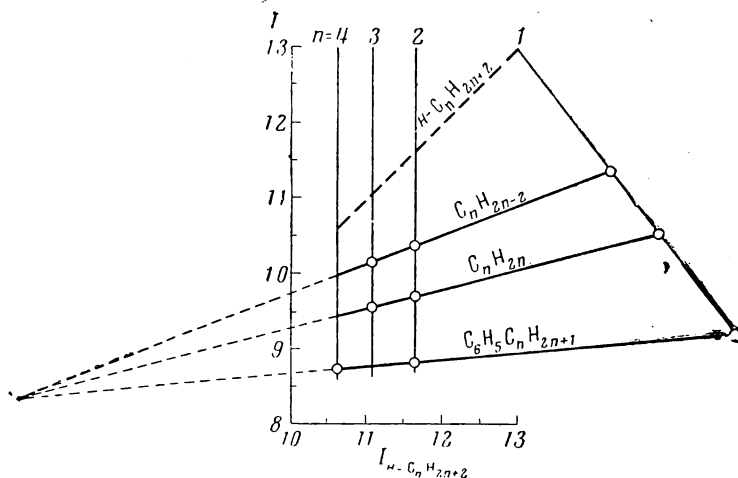


Рис. 159. Взаимосвязь между потенциалами ионизации I (эв) некоторых n -алканов C_nH_{2n+2} и углеводородов других гомологических рядов [34]

Материал, позволяющий распространить первый метод сравнительного расчета с двух рядов на большее число рядов сходных веществ для фазовых равновесий, содержится в работах [34] и [35].

Более обширными данными мы располагаем для такого распространения в случае химических процессов (особенно для их энергетических эффектов). Поэтому рассмотрим несколько подробнее эти примеры.

На рис. 159 показано сравнение потенциалов ионизации молекул в различных гомологических рядах органических соединений. В этом случае отклонение первых членов ряда гораздо более значительное, чем на рис. 149

На рис. 160 сопоставлены стандартные теплоты образования кристаллических галогенидов алюминия и элементов подгруппы галлия. Этот пример интересен потому, что вторичная периодичность, проявляющаяся в немонотонном ходе теплот образования галогенидов главной подгруппы третьей группы при движении в направлении возрастания порядкового номера (InX_3 и GaX_3 поменялись местами), практически не сказывается на точности расчета.

Та же характеристика процесса, но уже для органических веществ приведена на рис. 161. Здесь сравниваются значения ΔH_{298}° в рядах веществ, образованных последовательным замещением одного элемента другим. Все прямые пересекаются в одной точке, соответствующей значению $(\Delta H_{298}^\circ)_{CH_4}$; экстраполяция дает $(\Delta H_{298}^\circ)_{CJ_4} \approx 59$ ккал/моль. К графикам, подобным рассмотренным, приводит и сопоставление значения энергии кристаллической решетки соединений элементов первой и второй групп [37] (см. главу IX).

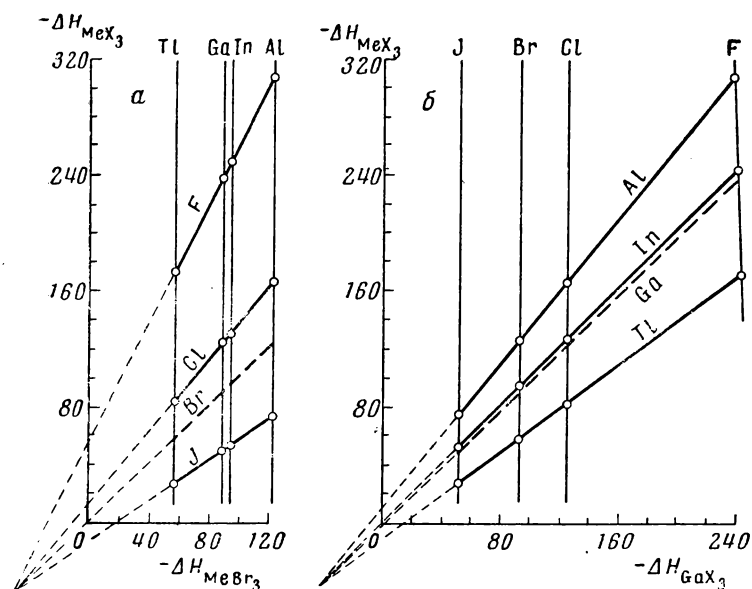


Рис. 160. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) [7, 8]

а — бромиды и другие галогениды таллия, галлия, индия, алюминия;
б — галогениды галлия и галогениды таллия, индия, алюминия

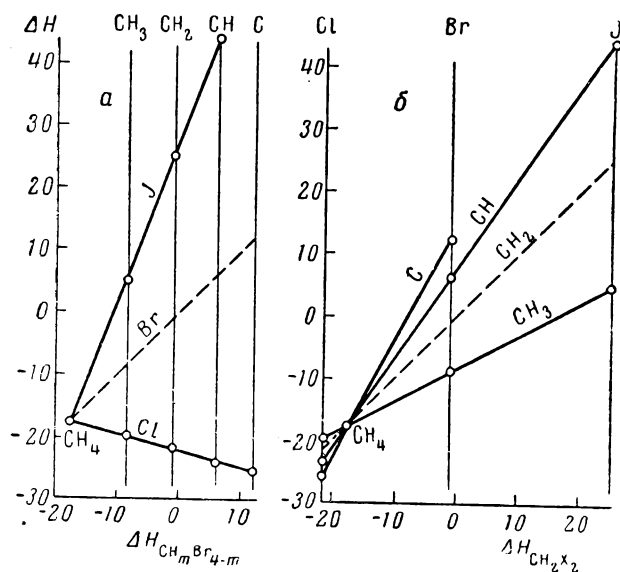


Рис. 161. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) [7, 8]

а — бромзамещенные метана и хлор- и йодзамещенные метана; б — ди-(хлор-, бром-, под-)замещенные и тетра-, три- и моно-(хлор-, бром-, йод-)замещенные метана

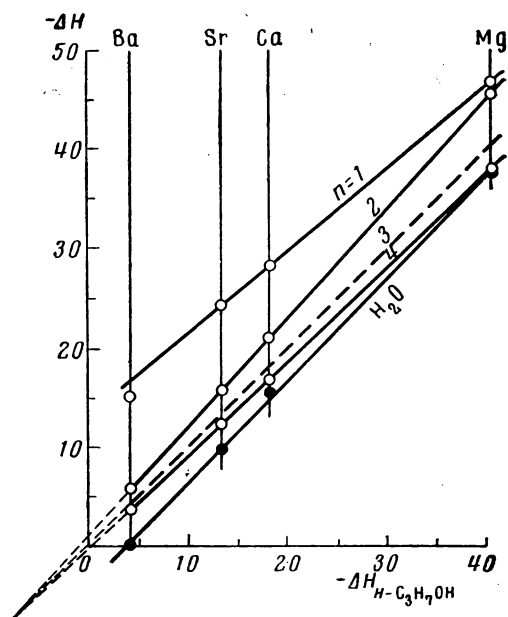


Рис. 162. Взаимосвязь между предельными интегральными теплотами растворения ΔH_{298}° (ккал/моль) некоторых перхлоратов в *n*-пропиловом спирте и в других спиртах $H-C_nH_{2n+1}OH$ и в воде [39—43]

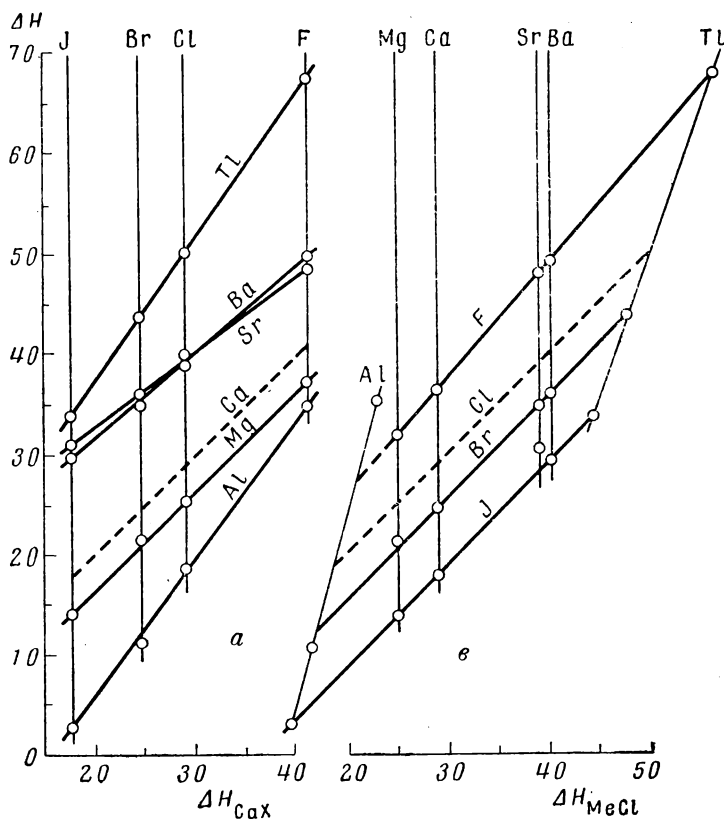


Рис. 163. Взаимосвязь между теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) [44]
 а — субгалогениды кальция и некоторых других элементов; б — субхлориды и другие субгалогениды этих же элементов

На рис. 162 сравниваются величины теплот растворения некоторых солей в различных спиртах [39—43]. Здесь же нанесены данные по растворимости тех же веществ в воде. Линии для этилового, *n*-пропилового и *n*-бутилового спиртов при продолжении сходятся примерно в одной точке. Линия для CH_3OH расположена в стороне.

Взаимосвязь между теплотами образования субгалогенидов различных металлов представлена на рис. 163. Из чертежа видно, что опытные

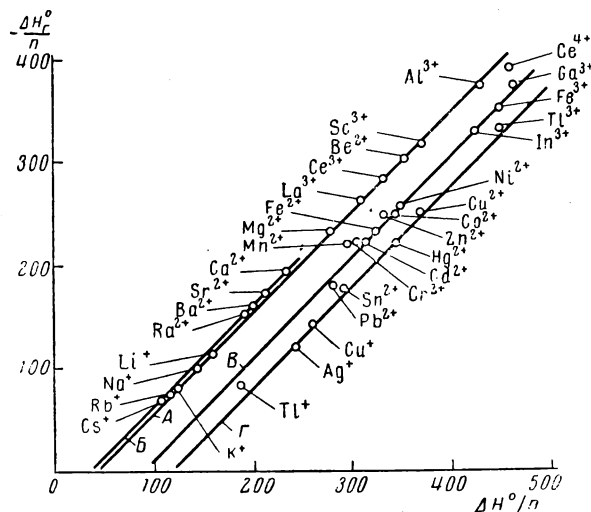


Рис. 164. Взаимосвязь между стандартной энтальпией гидратации катионов и их стандартной энтальпией в газовой фазе ΔH (ккал/г-эке) [45]

данные удовлетворительно соответствуют уравнениям прямых (исключения составляют AlF и SrJ); кроме того, ясно видно отличие AlX и TlX от MeX ($\text{Me}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

В работе Н. Е. Хомутова [45] развит новый подход к изучению явления сольватации ионов, основанный на анализе результатов сопоставления термодинамических свойств сольватированных ионов с термодинамическими свойствами свободных ионов. На рис. 164 и 165, заимствованных из указанной работы, показано сравнение значений соответственно ΔH и ΔZ (растворитель — вода). Как видно из этих чертежей, в пределах погрешности характер линейных зависимостей определяется структурой наружных электронных оболочек. Действительно, линии *A* и *B* на рис. 164 объединяют катионы, имеющие электронные оболочки атомов инертных газов; на линии *B* и *Г* лежат ионы, наружные электронные оболочки которых являются незаполненными и заполненными $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -электронными слоями. Между этими прямыми легли точки для Cu^+ , Cu^{2+} , Pb и Sn .

Примерно такое же расположение точек на рис. 165; разница заключается лишь в том, что для всех катионов с оболочкой инертных газов наблюдается только одна ΔZ -зависимость, а для ΔH — две. Эти различия, по-видимому, вызваны различием энтропий гидратации; у Me^+ они малы, у Me^{2+} и Me^{3+} — значительны.

Описанные зависимости представляют пример первого метода сравнительного расчета, когда несколько одновременных сопоставлений дают систему параллельных прямых; в данном случае $A_1 = 0,987$; следует при этом отметить, что в первом приближении

$$A_1 = 1 - \frac{1}{\varepsilon}, \quad (\text{VIII}, 10)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость воды. Таким образом, A_1 численно равно множителю в уравнении Борна.

Подобные результаты были получены и для других растворителей (аммиак, муравьиная кислота, метиловый и этиловый спирты) [46]. В этих случаях также получается система параллельных прямых, наклон которых соответствует уравнению (VIII, 10).

Константа B_1 в этих уравнениях зависит от структуры электронных оболочек катионов и от природы растворителя.

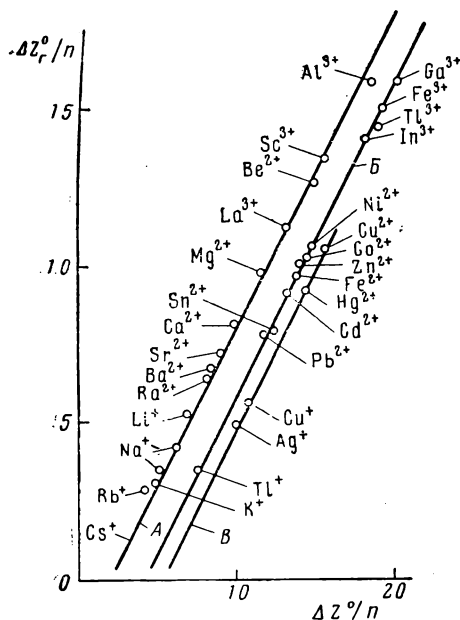


Рис. 165. Взаимосвязь между стандартным изобарным потенциалом ΔZ° (фарадей-вольты) гидратации катионов и их стандартным изобарным потенциалом в газовой фазе [45]

относительные величины, как это предложено в работе [47]. Энергетические эффекты гидратации ионов H^+ (OH^-) не попадают ни на одну из прямых, что свидетельствует о различии в механизме гидратации H^+ и других ионов, на что указывалось в ряде исследований [47—51].

Системе прямых, пересекающихся примерно в одной точке, отвечают также данные по теплотам адсорбции нормальных алканов на силикагеле [52].

Данные по относительному изменению объема [53], константам диссоциации [54—56], константам образования комплексов [57], энергии связи газообразных галогенидов щелочноземельных металлов [58], изобарному потенциалу образования некоторых газообразных галогенидов [59], энергии кристаллической решетки [60], энергии ионной диссоциации газообразных молекул [61] и некоторые другие данные также приводят к совокупности прямых линий.

Предельные случаи соотношения (VIII, 1)

Чем значительнее различие в свойствах сопоставляемых рядов, тем под большим углом друг к другу будут направлены прямые на чертежах типа рис. 147, а и 147, б, т. е. тем больше значение коэффициента A_1 в соотношении (VIII, 1) будет отличаться от единицы. Этим обусловлено,

Из рассмотренных сопоставлений не только ясно видна роль диэлектрических свойств растворителя в процессе сольватации, но и общность механизма этого процесса в различных растворителях, поскольку независимо от природы растворителя справедливо одно и то же уравнение.

То, что $A_1 < 1$, свидетельствует о существовании эффектов понижения энергии образования ионов в растворителе по сравнению с газовой фазой (вследствие более низкого значения электростатической энергии ионов в диэлектрике). Сольватация сопровождается наряду с экзотермическим эффектом также эндотермическим эффектом; величина последнего характеризуется константой B_1 . Значение B_1 сильно зависит от структуры наружных электронных оболочек ионов. Все рассмотренные Н. Е. Хомутовым зависимости сохраняют свой вид, если вместо абсолютных величин энергетических эффектов гидратации применять

например, значительное отклонение соответствующих прямых для фтора (на рис. 149) и для кислородных соединений на рис. 150. Наоборот, чем ближе свойство к аддитивности, тем эти прямые ближе к параллельным прямым, т. е. точка их пересечения удаляется. Примером подобного свойства является объем, что видно из рис. 150 и 151. Считать объем аддитив-

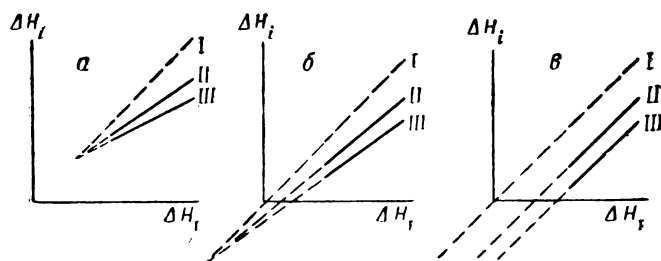


Рис. 166. Взаимосвязь между теплотами образования соединений трех рядов I, II и III сходных веществ (схема) [1]

а — в кристаллическом состоянии; б — в концентрированном растворе;
в — в бесконечно разбавленном растворе

ным свойством, разумеется, можно лишь в первом приближении (см. также стр. 208), так как точка пересечения прямых хотя и удалена, но не находится в бесконечности. Иными словами, величина A_1 меняется от одного ряда к другому (значение A_1 увеличивается с увеличением радиуса ионов вследствие возрастания их поляризации). В предельном случае постоянства разности значений свойств соответствующих веществ, т. е. при справедливости для всех рядов уравнения (VIII, 1), в котором $A_1=1$, точка схода прямых оказывается в бесконечности. Вышеизложенное в схематической форме иллюстрирует рис. 166 на примере теплот образования. В случае рис. 166, б не следует ожидать, что точки хорошо лягут на прямые, так как в сравнимых условиях растворы должны быть при одинаковых активностях, а не при одинаковых концентрациях.

Параллельность прямых, как упоминалось в главе I, наблюдается для свойств электролитов в бесконечно разбавленных растворах (см. рис. 166, в). В этом случае выпадения точек ни для рядов веществ, ни для отдельных веществ не наблюдается. Так, хотя на рис. 167 линия для фторидов по-прежнему несколько удалена от линий для других галогенидов (сказывается особенность иона фтора), но все же она параллельна остальным, так как различное влияние фтора, проявляющееся в кристаллических фторидах и отчасти в концентрированных растворах его солей, не проявляется в бесконечно разбавленных растворах, где взаимодействие между ионами исключено (ср. рис. 167 с рис. 153, б). В качестве примера, аналогичного приведенному на рис. 167, можно было бы указать на взаимосвязь между значениями суммарного изобарного потенциала гидратации Me^+ и X^- , рекомендованными в [62].

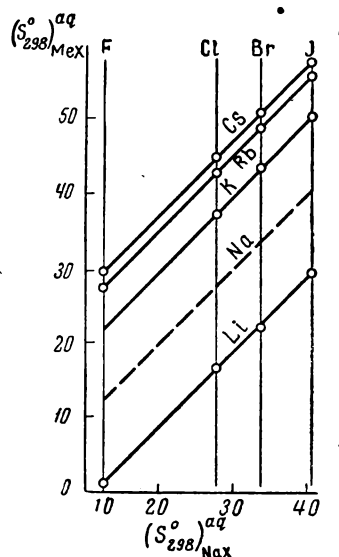


Рис. 167. Взаимосвязь между стандартной энтропией S_{298}° (э.е.) в бесконечно разбавленном растворе галогенидов натрия и галогенидов других элементов подгруппы лития [7]

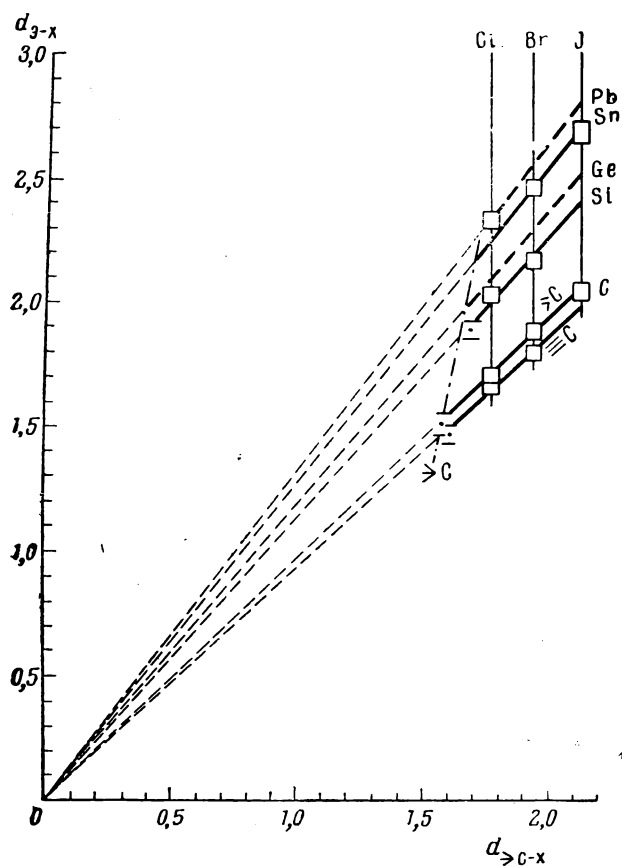


Рис. 168. Взаимосвязь между значениями межатомных расстояний $d_{3-X}(\text{\AA})$ для углерода $\geq C-X$ и некоторых газообразных соединений углерода $\geq C-X$ и $\equiv C-X$ и элементов подгруппы углерода [67]

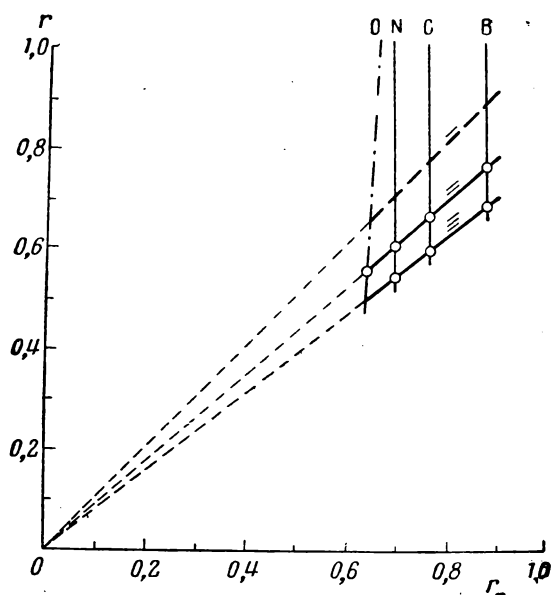


Рис. 169. Взаимосвязь между ковалентными радиусами $r(\text{\AA})$ некоторых элементов второго периода при различной кратности связи [22]

Здесь уместно отметить, что применение аддитивных схем для расчета свойств кристаллических веществ в общем случае не дает точных результатов. Это относится не только к объему, но, например, и к энтропии. О невозможности применения аддитивного метода расчета для энтропии (см. [63]) свидетельствует некоторое несовпадение значений энтропий кристаллических ионов, рекомендованных в различных работах, посвященных аддитивному расчету этой функции [64—66а]. Неприменимость уравнения (I, 76) для S видна и из рис. 153, показывающего, что энтропия относится к свойствам, для которых скорее справедливо уравнение (VIII, 1), чем (I, 76). К сожалению, ограниченность и недостаточная точность экспериментальных данных не делает это суждение бесспорным. Однако из рис. 153 все же можно заключить, что приписывание — в отличие от состояния в бесконечно разбавленном растворе (см., например, рис. 167) — каждому иону в кристаллическом состоянии постоянного значения энтропии является не очень точным. Даже для чисто ионных соединений энтропия данного иона зависит от состояния его электронной оболочки, которое может быть различным в зависимости от поляризующего действия соседних ионов. Однако это не исключает параллелизма в изменении состояния электронной оболочки для сходных атомов, о чем свидетельствует как прямизна соответствующих линий на рис. 153, так и их пересечение практически в одной точке.

Приведем еще два примера предельного случая соотношения (VIII, 1), когда $B_1 = 0$.

Рис. 168 построен по данным, рекомендованным В. М. Татевским [67] в работе, посвященной типам химической связи атомов и межатомным расстояниям в молекулах галоидопроизводных. Как видно из чертежа, три типа связи углерод — галоген образуют взаимосвязанную систему значений. Высота и ширина прямоугольника отвечают колебаниям межатомных расстояний, обусловленных влиянием атомов, непосредственно не участвующих в образовании данной связи.

О существовании аналогичных закономерностей в ковалентных радиусах в зависимости от кратности связи свидетельствует рис. 169 (см. также [68]).

Примером подобного рода зависимостей для комплекса свойств могут служить взаимосвязи, найденные в работе [69], посвященной энергии диссоциации органических молекул.

В другом предельном случае, когда величины A_1 и B_1 в соотношении (VIII, 1) можно считать не зависящими от природы ряда, линии для нескольких рядов веществ практически сливаются в одну.

Примером подобного случая является температура плавления высших членов гомологических рядов родственных соединений. Так как особенность каждого гомологического ряда в группе нескольких подобных рядов с увеличением числа атомов углерода n будет стираться, то для больших значений n можно предположить примерное совпадение хода в величинах $t_{пл}$, рассмотренного в форме, соответствующей уравнению (1,65). Это подтверждает рис. 170, из которого видно, что точки плавления высших членов восьми различных гомологических рядов в первом приближении ложатся на общую прямую. Последней отвечает приближенное уравнение

$$(t_{пл})_{m+1} = 0,935 (t_{пл})_m + 5,6, \quad (\text{VIII}, 11)$$

в котором индекс m относится к четным членам данного гомологического ряда, а индекс $m + 1$ — к нечетным членам ряда. Уравнение (VIII, 11), давая для легкоплавких веществ лишь ориентировочные результаты (см. левый нижний угол на рис. 170), вполне удовлетворительно согласуется с опытом для высших углеводов. Следует заметить, что наибольшие отклонения показывают углеводороды тех гомологических рядов, для которых значения $t_{пл}$ рекомендованы с небольшой точностью ($\sim 1^\circ$) [1].

Еще один пример, свидетельствующий о том, что для родственных веществ в первом приближении можно считать, что значения A_1 и B_1 в соотношении (VIII, 1) не зависят от вида ряда, тем более, если из них выделить наиболее сходные ряды. На рис. 171 сопоставлены точки кипения

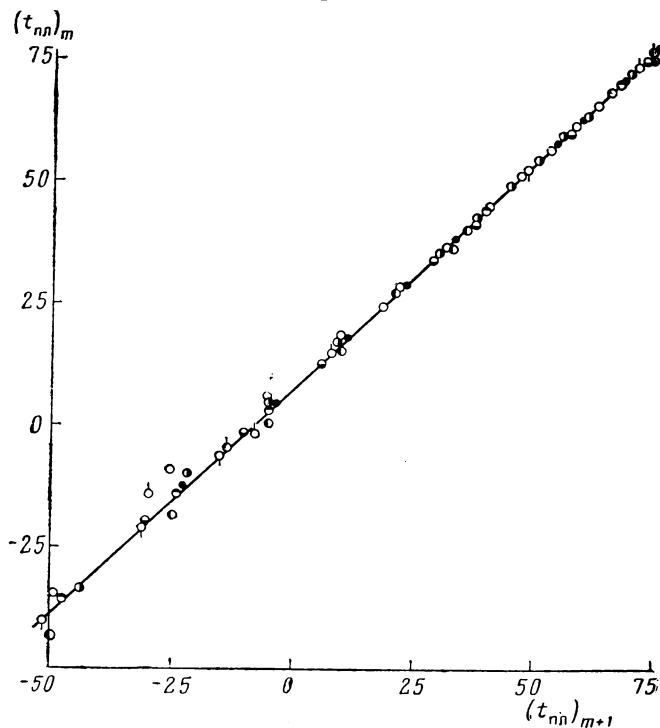


Рис. 170. Взаимосвязь между температурами плавления $t_{пл}$ ($^{\circ}\text{C}$) при $P = 1 \text{ атм}$ углеводородов с нечетными $(m+1)$ и четными (m) числами атомов углерода в некоторых гомологических рядах [70]

○ — *n*-алканы; ● — 1-алкены; ◊ — 2-метилалканы; ○ — 1-алкины; ● — *n*-алкилциклопентаны; ◊ — *n*-алкилциклогексаны; ● — *n*-алкилбензолы; ◊ — *n*-алкилнафталины

$t_{н.т.к.}$ в различных гомологических рядах; применение уравнения, аналогичного (1,65), даже для самых различных веществ (прямая Γ) позволяет определить примерные значения температур кипения этих веществ. На рис. 172 нанесены значения плотности d_4^{20} различных веществ. Аналогичные результаты наблюдаются и для показателя преломления n_4^{20} [1]. Хотя и в данном случае выделение сходных соединений приводит к повышению точности результатов, однако, как видно из чертежа, данные, относящиеся к различным гомологическим рядам, группируются вдоль одной прямой. Последнее интересно еще и потому, что n и d , в отличие от $t_{н.т.к.}$, в одних рядах растут, а в других падают.

Практическая независимость от природы металла знаменателя в экспоненциальном выражении для энергии отталкивания при сопоставлении этого свойства у любых двух галогенидов (например, хлоридов и бромидов) следует из данных, найденных в [73—76].

О закономерности в расположении прямых

Выяснение закономерности в расположении прямых, т. е. изменение коэффициента A_1 в соотношении (VIII, 1), представляет существенный интерес, потому что здесь, как и в расположении точек на каж-

дой прямой, проявляется характер связи данного свойства с тем или иным физическим параметром. Это имеет и большое практическое значение, так как позволяет оценить значение данного свойства, располагая ограниченным опытным материалом.

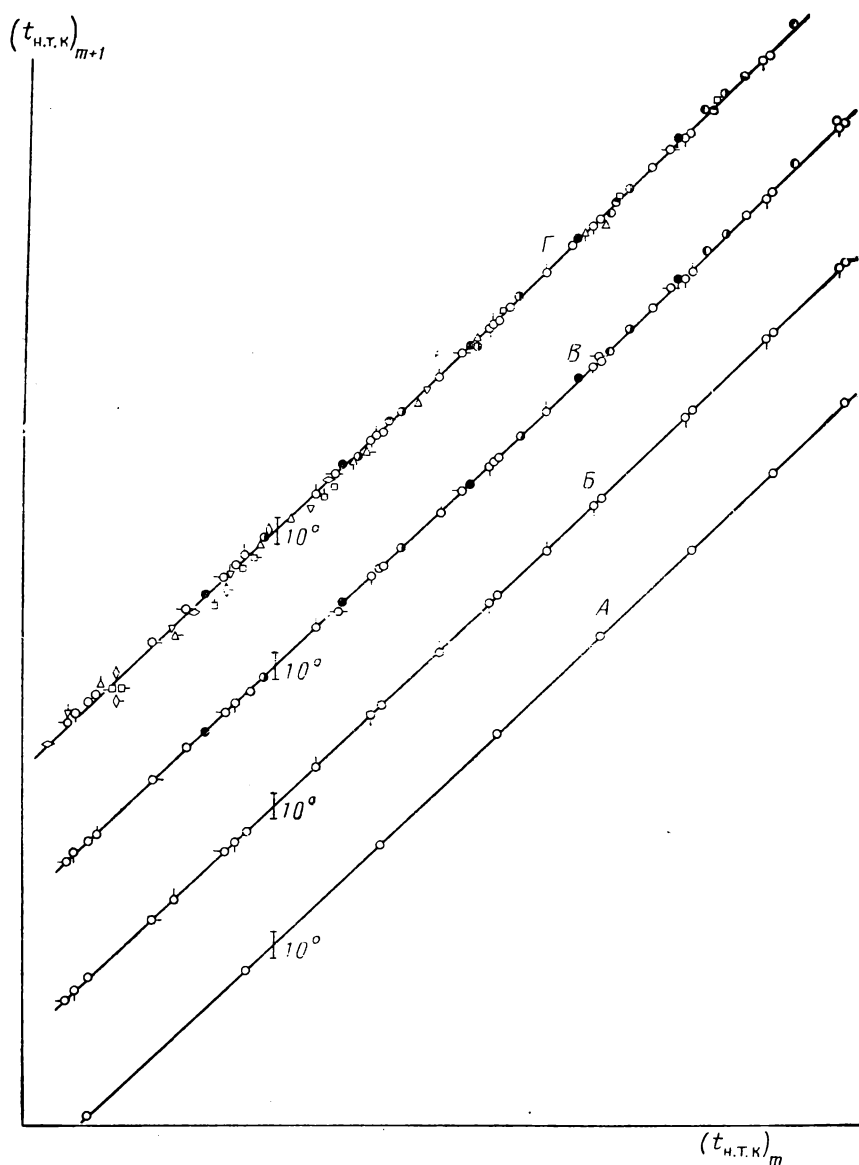


Рис. 171. Взаимосвязь между нормальными температурами кипения $t_{\text{н.т.к.}}$ ($^{\circ}\text{C}$) в гомологических рядах соединений с четным (m) и нечетным ($m + 1$) числом атомов углерода [70—72]

А — n -алканы; Б — n -алканы, 2-метилалканы, 3-метилалканы, 1-алкены, 1-алкины; В — различные углеводороды; Г — различные органические вещества

Очевидно, наклон прямых определяется тем же, что и дискретность расположения точек на каждой прямой. Это следует хотя бы из взаимосвязи рис. 147, а и 147, б; каждый из этих чертежей можно рассматривать как результат поворота другого на 90° .

Наклон прямых удобно выражать по отношению к наклону прямой для стандартного ряда, так как для последнего $A_1 = 1$. Отклонение прямой относительно угла в 45° , соответствующего при равномасштабных шкалах стандартному ряду, будет тем значительнее, чем больше данный ряд отличается от стандартного, т. е. чем больше различаются свойства частей молекул, которыми этот ряд отличается от стандартного. Очевидно

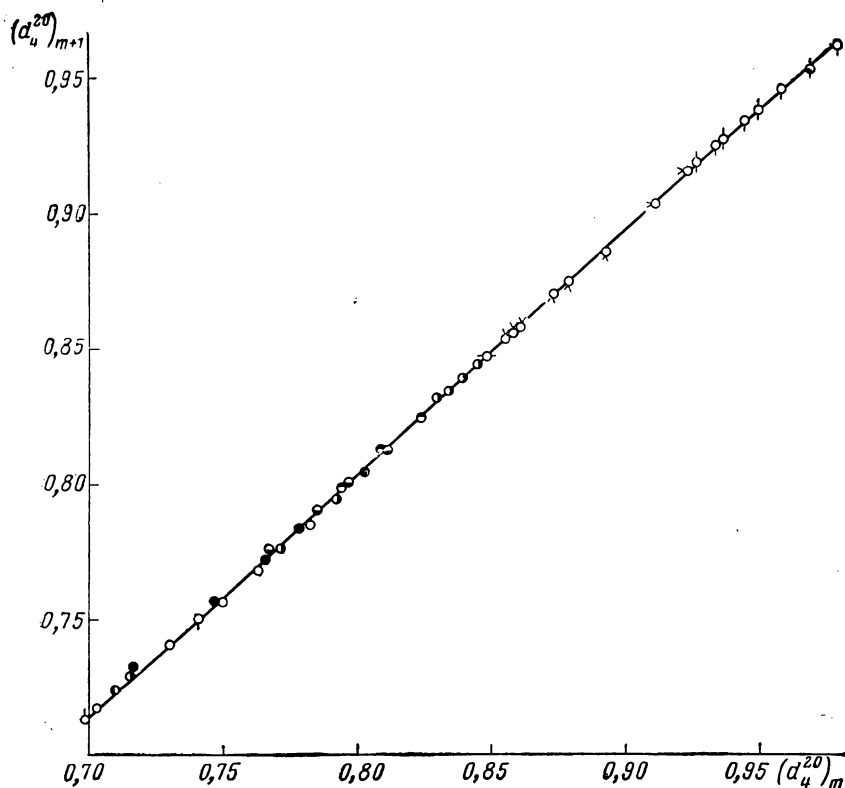


Рис. 172. Взаимосвязь между плотностью d_4^{20} ($г/см^3$) различных гомологических рядов углеводородов с четным (m) и нечетным ($m + 1$) числом атомов углерода [70]

○ — 1-алкилнафталины; ◐ — 2-алкилнафталины; -○- — 1-алкантиолы; ○ — *n*-алканы; ◊ — 2-метилалканы; ● — *n*-алкилциклопентаны; ● — *n*-алкилциклогексаны; ○ — 1-алкены; ● — *цис*-2-алкены; ● — 1-алкины; ∞ — *n*-моноалкилбензолы; ∞ — 1-*n*-моноалкилнафталины; ∞ — 2-алкантиолы

также, что величина A_1 всегда будет линейной функцией значения свойства G в соответствующем ряду веществ. В качестве аргумента при анализе изменения коэффициента наклона A_1 целесообразно выбрать параметр вещества g тех частей, которыми отличаются молекулы сопоставляемых рядов, т. е. рассматривать зависимость

$$A_1 = \varphi(g). \quad (\text{VIII}, 12)$$

Зная эту зависимость в явном виде, можно предсказать отсутствующие величины (в том числе экстраполяцией), располагая минимальным количеством исходных данных, в частности можно оценить значения рассматриваемого свойства в ряду совершенно неизученных веществ.

В простейшем случае зависимость (VIII, 12) имеет вид линейного соотношения

$$A_1 = a + bg. \quad (\text{VIII}, 13)$$

Для некоторых ранее рассмотренных свойств зависимость (VIII, 12) приведена на рис. 173. Как видно из этого чертежа, в ряде случаев она имеет вид уравнения (VIII, 13), в котором $g = r$. Например, для V_0 значения коэффициента в уравнении (VIII, 13) как для КХ, так и для MeCl одинаковы, т. е. линии $A_1 - r_{\text{Me}}$ и $A_1 - r_{\text{X}}$, практически параллельны; это позволяет вычислить значения мольных объемов галогенидов подгруппы лития по минимальному числу экспериментальных данных.

Переход от уравнения (VIII, 13) к уравнению

$$A_1 = a + b \lg g \quad (\text{VIII}, 14)$$

в ряде случаев позволяет расширить интервал возможности применения зависимости (VIII, 12) [77] (см. главу IX).

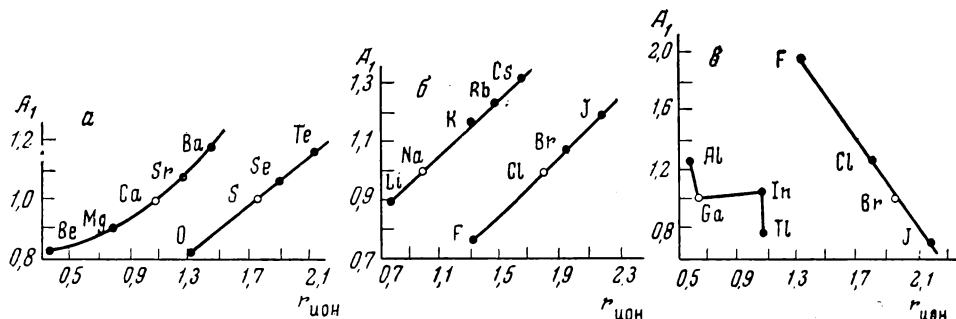


Рис. 173. Коэффициент A_1 соотношения (VIII, 1) в зависимости от значения параметра вещества для некоторых свойств

a — рис. 150; b — рис. 151; v — рис. 160

Для аддитивных свойств, когда значения A_1 в соотношении (VIII, 1) для всех сопоставляемых рядов одинаковы (см., например, рис. 167), закономерное расположение прямых будет выражаться в закономерном изменении расстояний между ними. Так, для зависимостей, представленных на рис. 167, следует говорить о связи между изменениями S_{298}° и r_{Me} .

Пересечение прямых, отвечающих сопоставлению значений данного свойства в нескольких рядах веществ, отмечалось в ряде работ [78—81], однако почти всегда мимоходом. Е. Н. Гапон [82] установил, что прямые, выражающие зависимость энтропии катионов данного периода от их заряда, сходятся в одной точке. Ряд подобных закономерностей нашел Н. С. Спиро [83]. Ю. М. Голутвин в работе [84], посвященной термохимическим радиусам и теплотам образования гексааммиакат-ионов, обнаружил приближенную линейную зависимость вида

$$\Delta H = k \cdot y + b, \quad (\text{VIII}, 15)$$

где ΔH — теплота присоединения молекул NH_3 к катиону, а y — в одном случае отношение радиуса катиона к рефракции аниона, в другом — отношение произведения радиуса катиона на его заряд к радиусу аниона, в третьем — радиус катиона. При этом в первых двух случаях оказалось, что константа пропорциональности k выражается уравнением вида (VIII, 13), в котором y — рефракция аниона (первый случай) и радиус аниона (второй случай). В. В. Фомин [85] отметил связь между коэффициентом A_1 в уравнении для $G = \Delta H$ (галогениды) и межатомным расстоянием.

В работе [86], посвященной плотности некоторых соединений, рассмотрен ход наклона прямых, а в исследованиях по мольным объемам [87] и рефракции [88] — ход обоих коэффициентов соотношения (VIII, 1).

В заключение следует подчеркнуть, что критерием закономерного изменения наклона $G_i - G_I$ -прямых не является обязательность их пересечения в одной точке. Поэтому, если это имеет место лишь в первом приближении или же совсем не наблюдается, возможности расчета все же не уменьшаются¹.

Если сопоставление свойств двух рядов веществ можно осуществить для нескольких десятков свойств (см. главу I), то распространение первого метода сравнительного расчета с двух на несколько рядов в настоящее время можно показать лишь на немногих примерах.

Так, к рассмотренным или упомянутым выше примерам можно было бы прибавить еще лишь несколько: энергия образования из газообразных ионов при 0°K для галогенидов щелочных металлов (по данным [89]), стандартная суммарная энергия гидратации ионов этих соединений (по данным [62]), термические эффекты солевого обмена (по данным [90]).

Параллелизм в свойствах летучих гидридов некоторых элементов подгруппы углерода непосредственно следует из данных, приведенных в [91].

В работах В. М. Татевского с соавторами [92, 93] соотношение (VIII, 1) применено к расчету межатомных расстояний, поляризуемости ионов и дипольным моментам молекул галогенидов различных элементов.

Если учесть некоторую неаддитивность межатомных расстояний в газообразных молекулах (см., например, рис. 156 и 157), то вероятно можно несколько уточнить значения d_{MeF} , рекомендованные в работах [92] и [94]. Учет отклонения прямых для Li_2X позволил бы уточнить значения энергии решеток и для соединений лития [95].

Сравнительно небольшое число рассмотренных примеров распространения первого метода сравнительного расчета на несколько рядов обусловлено как отсутствием в настоящее время соответствующих опытных данных, так и возрастанием влияния различных факторов (см. стр. 14) при переходе с двух на большее число рядов.

ВТОРОЙ МЕТОД СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

Рассмотрим прежде всего примеры распространения соотношения (II, 1)

$$G'' = A_2 G' + B_2, \quad (\text{VIII}, 16)$$

в котором сравниваются значения свойств G' и G'' , с двух свойств на большее их число. Однако такое распространение весьма ограничено (за единичными исключениями аддитивных свойств). Поэтому мы рассмотрим распространение соотношения (VIII, 16) с одного ряда сходных веществ на несколько рядов. Степень соблюдения соотношения (VIII, 16) будет зависеть от сходства рядов веществ, а расположение точек на прямых — от природы веществ и сравниваемых свойств.

Различные примеры сопоставления значений двух свойств в нескольких рядах веществ приведены на рис. 174—181 в последовательности, соответствующей принятой при изложении материала предшествующих глав.

Рис. 174, на котором сравниваются показатели преломления и плотности (см. стр. 77 и рис. 79) в нескольких гомологических рядах углеводородов [96], иллюстрирует соотношение (VIII, 16) на примере макросвойства чистого вещества. Графики, подобные изображенным на рис. 174, позволяют судить о принадлежности вещества к тому или иному гомологическому ряду. Координаты точки пересечения прямых соответствуют предельным значениям сравниваемых свойств при $M = \infty$ ($n_\infty = 0,8513$; $d_\infty = 1,4752$). Практическое совпадение этой точки для разнообразных

¹ См. главу XI (стр. 351 сл.).

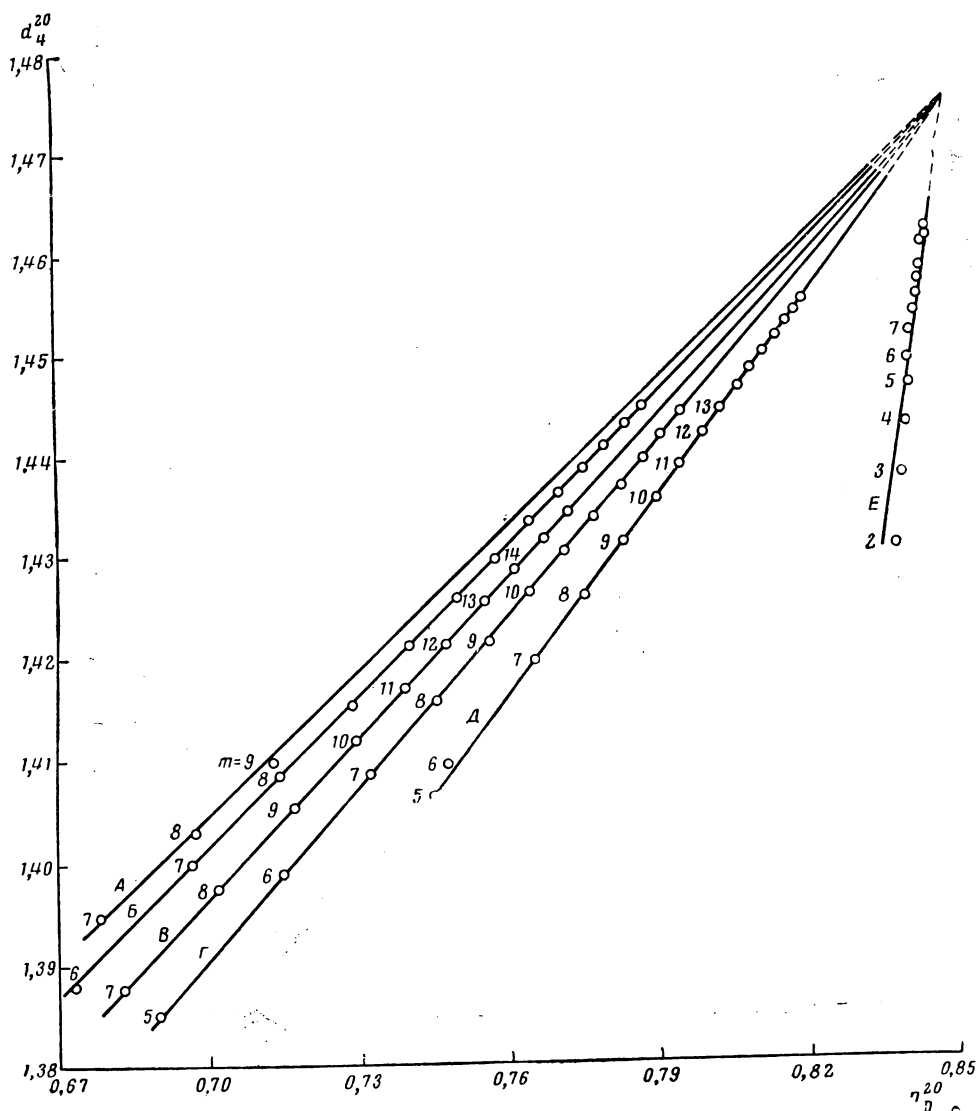


Рис. 174. Взаимосвязь между показателем преломления n_D^{20} и плотностью d_4^{20} (г/см³) в некоторых гомологических рядах углеводородов [71]

А — 2-метилалканы; Б — 1-алкены; В — *n*-алканы; Г — 1-алкины; Д — *n*-алкилциклопентаны
Е — 1-алкантиолы. Цифры на прямых — число атомов углерода

гомологических рядов свидетельствует о независимости предельных значений n и d от вида рассматриваемого ряда. В соответствии с уравнением Смиттенберга и Мулдера [97, 98]

$$G = a - \frac{b}{c + n} \quad (\text{VIII}, 17)$$

они равны значениям константы a для этих свойств (см. также [99, 100]). Так как линии, изображенные на рис. 174, имеют различный наклон, то так называемый интерцепт рефракции [101, 102]

$$R = n - 0,5d \quad (\text{VIII}, 18)$$

хотя и полезен для характеристики углеводородов [103], однако основан на неточном предположении [96].

Взаимосвязь между твердостью и износостойкостью различных сталей [104] служит другим примером распространения второго метода сравнительного расчета с двух рядов сходных веществ на большее их число.

Рис. 175 и 176 иллюстрируют распространение (VIII, 16) на несколько рядов сходных объектов на примере микросвойств. На первом из них показана взаимосвязь между радиусами атомов и отрицательно заряженных ионов

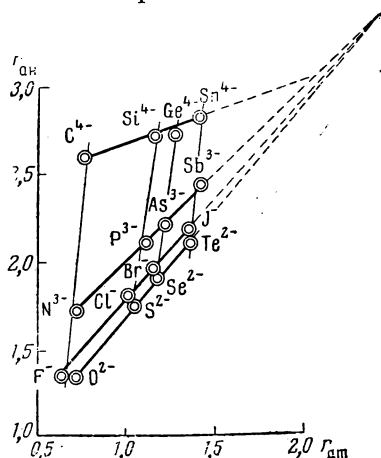


Рис. 175. Взаимосвязь между атомными и ионными радиусами r (Å) элементов по некоторым рядам и подгруппам периодической системы элементов Д. И. Менделеева [105]

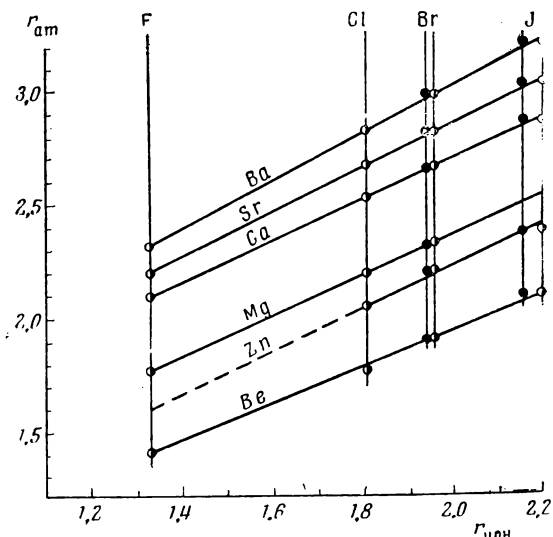


Рис. 176. Взаимосвязь между ионными и атомными радиусами r (Å) галогенидов подгруппы бериллия [106]

\circ — по Гальдшмидту; \bullet — по Полингу

по рядам и подгруппам периодической системы элементов; прямая для подгруппы углерода несколько выпадает. На втором графике аналогичное сопоставление осуществлено для галогенидов подгруппы бериллия. Подобную зависимость можно найти в [107], где принято, что $A_2 = 1$.

Пример сочетания макро- и микросвойств показан на рис. 177, заимствованном из статьи [108]. Здесь поверхностное натяжение галоидопроизводных n -алканов представлено в зависимости от величины ковалентного радиуса атомов водорода и галогенов. Этот график напоминает рис. 174; пересечение прямых отвечает значению $\sigma_{M=\infty} = 32,6 \text{ дин/см}$ (см. также [109]).

Для свойств, описываемых уравнением

$$G = A_2 M^{-1} + B_2, \quad (\text{VIII}, 19)$$

мы бы получили пучок прямых, сходящихся в точке с координатами

$$M = \infty, \quad G = G_{\infty}.$$

Примером применения соотношения (VIII, 16) для растворов служат зависимости растворимости солей от диэлектрической проницаемости растворителя [110], теплоты гидратации от радиуса иона [111], лиотропных свойств анионов в растворе от их спектральных свойств [112].

Пример сочетания макросвойства с характеристикой фазового превращения представлен на рис. 178.

На рис. 179 сравнивается характеристика фазового превращения чистого вещества с комплексным свойством. Этот чертеж, в основу которого положены данные, найденные в работе [114], представляет пример, когда одна $G'' - G'$ -прямая расщепляется на две части. В данном случае это обусловлено тем, что каждая из сопоставляемых величин в гомологическом ряду меняется немонотонно (см. главу I, стр. 45 сл.).

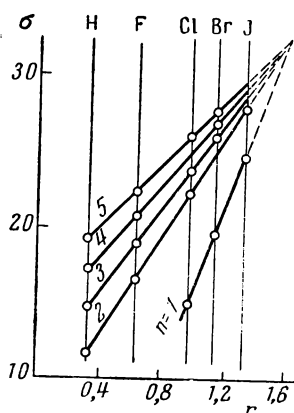


Рис. 177. Взаимосвязь между радиусами r (Å) атомов водорода и галогенов и поверхностным натяжением σ (эрг/см²) галоидпроизводных n -алканов $C_nH_{2n+1}X$ [108]

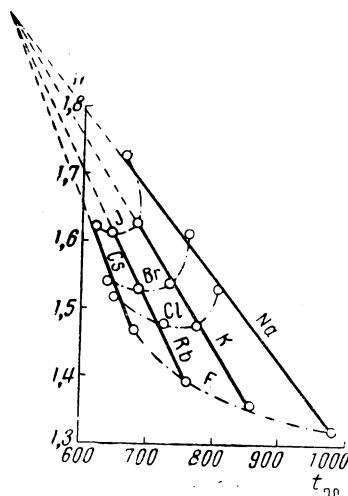


Рис. 178. Взаимосвязь между температурой плавления $t_{пл}$ (°C) при давлении 1 атм и показателями преломления n галоидов натрия, калия, рубидия и цезия [113]

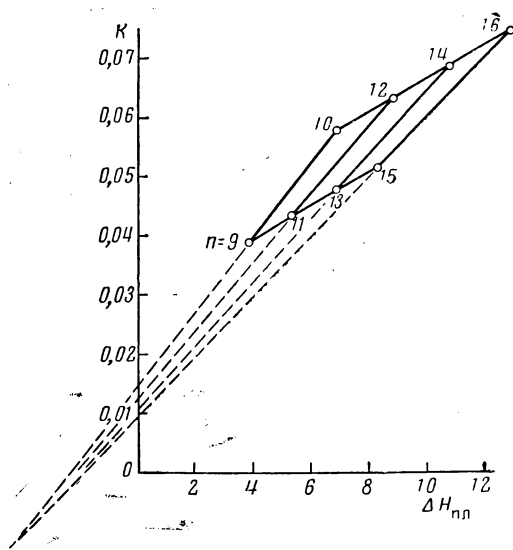


Рис. 179. Взаимосвязь между теплотой плавления $\Delta H_{пл}$ (ккал/моль) и криоскопической постоянной K для некоторых n -алканов C_nH_{2n+2} [114]

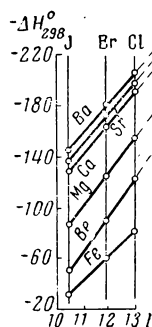


Рис. 180. Взаимосвязь между ионизационными потенциалами I (ккал/моль) атомов иода, брома и хлора и стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) галоидов элементов подгруппы бериллия и двухвалентного железа [1]

Теперь приведем примеры для случаев химического взаимодействия. На рис. 180 стандартные теплоты образования галогенидов подгруппы бериллия сопоставляются с потенциалами ионизации галогенов. Здесь же для сравнения приведены данные для FeX_2 ; точки для последних также оказываются на прямой, но она не проходит через общую для других галогенидов точку пересечения — сказываются отличия в природе Me^{2+} . О системе прямых можно говорить и на основании данных, полученных в [115]. Наряду с этим можно было бы привести и другие примеры, в частности связь, установленную в [114]. Найденная в работе [116] зависимость между потенциалами ионизации и силовыми постоянными в рядах ЭХ ($\text{Э} = \text{C, Si, Ge}$; $\text{X} = \text{O, S, Se, Te}$) также соответствует совокупности линий, которые при своем продолжении сходятся примерно в одну точку.

Из рассмотренных примеров видно, что расположение точек может быть различным: сочетание сходящихся прямых с параллельными (например, рис. 177 и 180), сочетание сходящихся прямых с кривыми (рис. 178). Возможны случаи, когда линии для различных групп веществ будут параллельны. Это будет, в частности, в тех случаях, когда в гомологических рядах свойства G' и G'' с молекулярным весом меняются линейно, причем обе прямые имеют одинаковый наклон.

Наконец на рис. 181 представлен пример, соответствующий уравнению (II, 6), когда несколько линий практически сливаются в одну. В данном случае это обусловлено сходством *n*-алканов и 2-метилалканов, приводящим к близким значениям коэффициентов A_2 и B_2 в уравнении (II, 6).

Другим примером слияния нескольких прямых в одну могут служить данные по кинетике процесса переноса протона (см., например, [117, 118]). Здесь все точки, независимо от природы основания, оказываются примерно на одной прямой. Это говорит о том, что во всех случаях наиболее медленной ступенью процесса является переход протона от кислоты к основанию.

Как видно из рассмотренных примеров, а также из рис. 1 в [37] и рис. 178, распространение второго метода сравнительного расчета с одного сходного ряда на несколько рядов в общем случае не приводит к столь простым и однотипным зависимостям, как это наблюдалось при аналогичном расширении первого метода расчета (см. главу I). По-видимому, это обусловлено тем, что во втором методе изменяются два разных свойства, а в первом — лишь одно.

ТРЕТИЙ МЕТОД СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

Рассмотрим на нескольких примерах распространение соотношения (III, 1) с двух на большее число значений параметра условий P , т. е. применение соотношения

$$G_{Pi} = A_3 G_{Pi} + B_3, \quad (\text{VIII}, 20)$$

в котором $i = 2, 3, \dots$

Произведя построение, аналогичное осуществленному при распространении уравнения (I, 1) с двух рядов на несколько, получим зависимость, представленную в схематическом виде на рис. 182. Линия 1—2—3 отвечает значению G_{Pi} , отложенному на абсциссе, т. е. аргументу уравнения (VIII, 20) (в дальнейшем значение P_1 будем называть стандартным). Линия 4—5—6 соответствует значению того же свойства при $P = P_2$. Эти прямые при своем продолжении пересекутся, так как различие в свойстве данного вещества при P_1 и P_2 в общем случае зависит от природы вещества. Линия 7—8—9 отвечает значению G при P_3 . Эта линия, очевидно, также пересечется с прямой 1—2—3. Будем считать, что в первом приближении все три прямых сойдутся в одной точке (0).

Подобно тому, как отклонения в значениях G для первых членов ряда при переходе к нескольким рядам сходных веществ позволяют придать

им количественный характер, так и распространение рассматриваемого метода с двух значений Π на несколько дает возможность учесть эти отклонения. Хотя по мере удаления от стандартного значения Π_1 отклонения первых членов будут возрастать, однако выпадающие точки в свою очередь образуют линию, близкую к прямой.

Очевидно, распространение третьего метода на несколько значений Π дает возможность найти значение рассматриваемого свойства многих веществ при данном значении Π , располагая им только для одного вещества ряда.

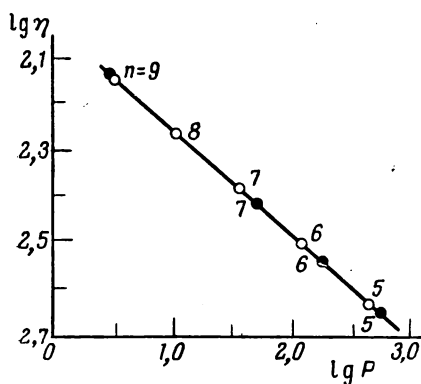


Рис. 181. Взаимосвязь между логарифмами давлений насыщенного пара P (мм рт. ст.) и логарифмами вязкости η (снз) некоторых алканов [70]

○ — n -алканы; ● — 2-метилалканы;
 n — число атомов углерода

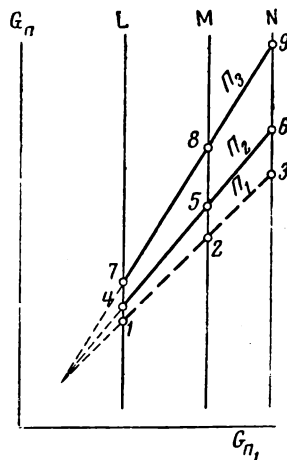


Рис. 182. Взаимосвязь между значениями свойства G в ряду сходных веществ L, N, M при трех значениях Π_1, Π_2 и Π_3 переменного параметра условий Π (схема)

Все это видно на рис. 183—186, на которых сопоставляются значения различных свойств в разных функциональных шкалах и для различных параметров условий.

На рис. 183 сравниваются вязкости галогенопроизводных бензола при различных температурах. Необходимые для построения этого чертежа данные найдены интерполяцией значений η , заимствованных из [119]. Точки для C_6H_5F образуют прямую, не параллельную остальным. Поэтому, если, например, располагая температурной зависимостью вязкости C_6H_5Cl и C_6H_5Br , необходимо найти эту зависимость для C_6H_5F , то для этого достаточно иметь значения $\eta_{C_6H_5F}$ при двух температурах.

На рис. 184 показана взаимосвязь между теплопроводностью инертных газов при 0, 100, 200, 400, 500°C и теплопроводностью этих веществ при 300°C, найденная путем интерполяции экспериментальных данных Л. С. Зайцевой [120]. Точки для гелия оказываются лежащими на наклонной прямой.

Рис. 185 и 186 иллюстрируют соотношение (VIII, 20) на примере ряда веществ, представляющих последовательно замещенные одного соединения. В подобных случаях отклонения наблюдаются для двух членов ряда, каждый из которых в отличие от других содержит атомы только двух элементов. Но и здесь точки на крайних линиях располагаются на прямых.

Для растворов (смесей) параметром условий может быть как температура (давление), так и концентрация. На одном примере возможность варьирования показана на рис. 187 и 188. На обоих чертежах представлены данные по диэлектрической проницаемости одноосновных алифатических спиртов, но на первом в качестве Π принята температура, а на втором —

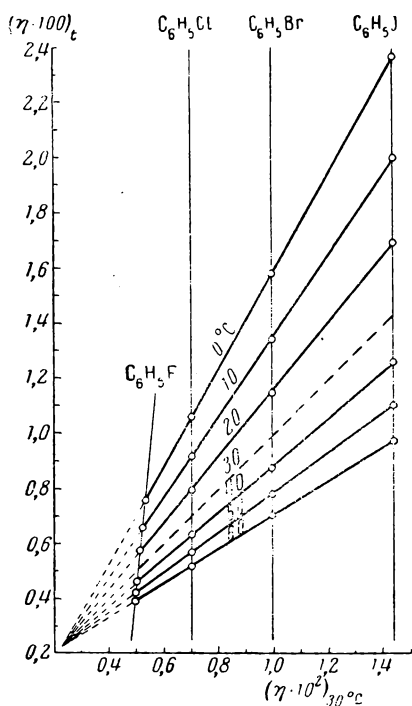


Рис. 183. Взаимосвязь между вязкостью $\eta \cdot 10^2$ (нз) фтор-, хлор-, бром- и иодбензола при 30°С и различных температурах [119]

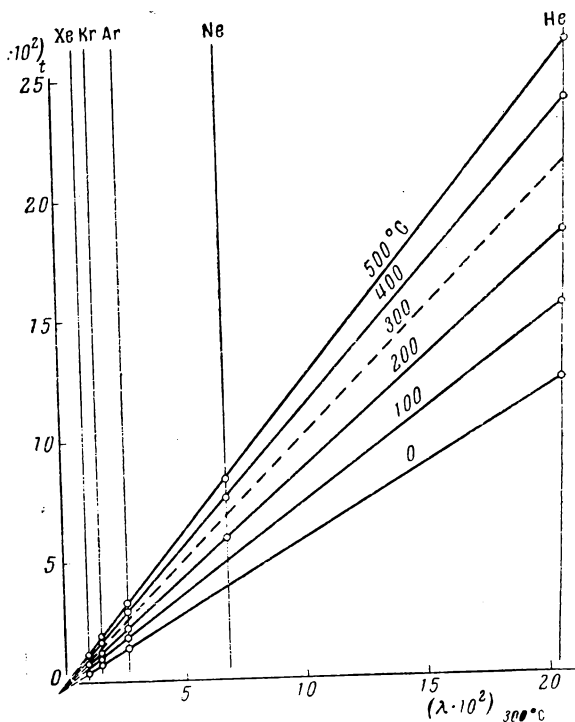


Рис. 184. Взаимосвязь между коэффициентами теплопроводности $\lambda \cdot 10^2$ ксенона, криптона, аргона, неона и гелия при 300°С и при различных температурах [120]

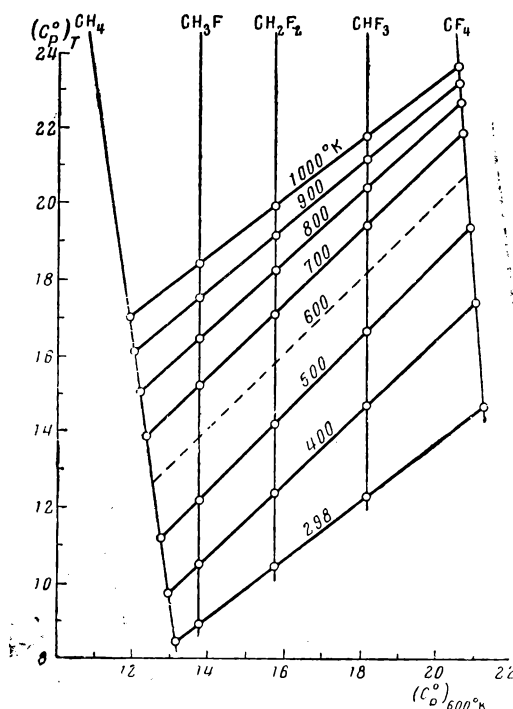


Рис. 185. Взаимосвязь между стандартными теплоемкостями C_p° (кал/град·моль) метана, фторметана, дифторметана, трифторметана и тетрафторметана при 600°К и различных температурах [121]

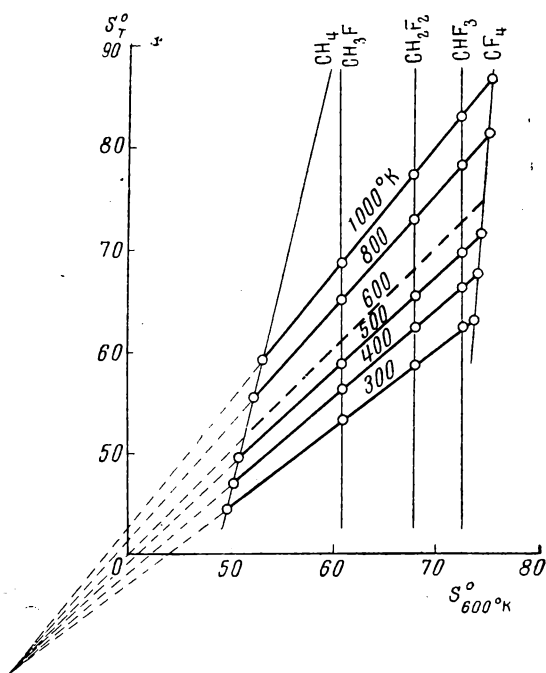


Рис. 186. Взаимосвязь между стандартными энтропиями S° (э. е.) метана, фтор-, дифтор-, трифтор- и тетрафторметана при 600°К и различных температурах [121]

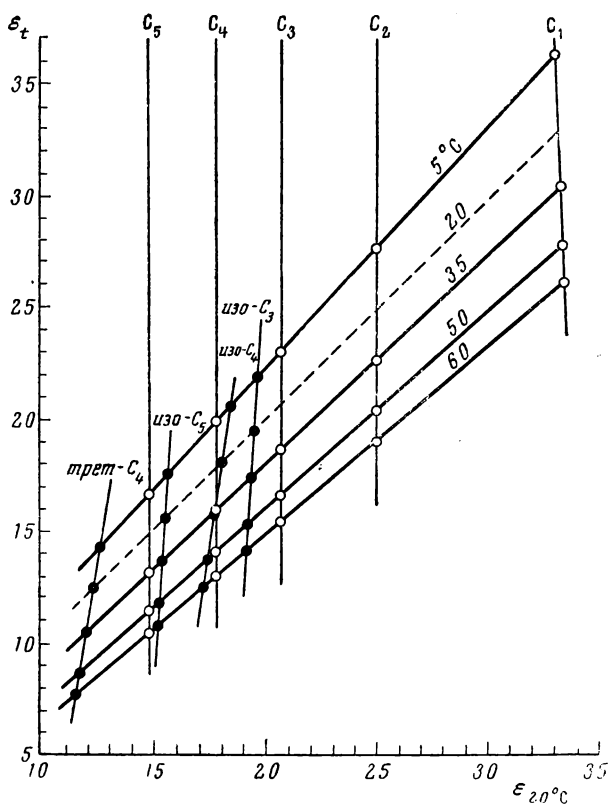


Рис. 187. Взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью ϵ некоторых спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ при $20^\circ C$ и различных температурах [122]
 \bigcirc — n -спирты \bullet —разветвленные спирты

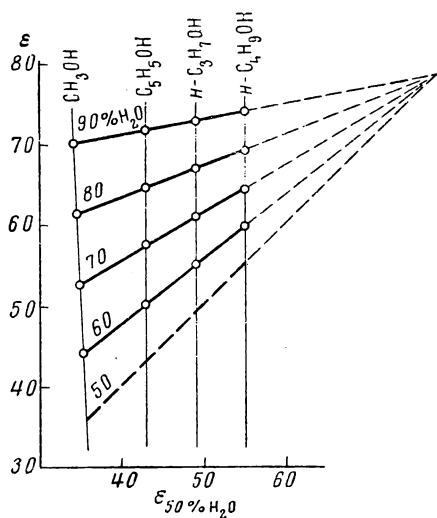


Рис. 188. Взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью ϵ водных растворов метилового, этилового, n -пропилового и n -бутилового спиртов при 50%-ной концентрации и различных концентрациях [1]

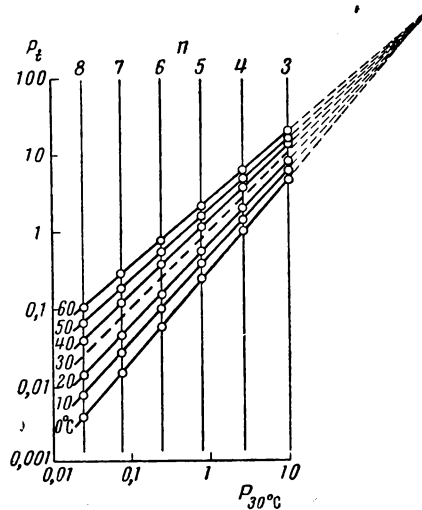


Рис. 189. Взаимосвязь между давлением насыщенного пара P (мм рт. ст.) некоторых n -алканов C_nH_{2n+2} при $30^\circ C$ и при различных температурах [70]

концентрация. В обоих случаях точки для CH_3OH располагаются на линии, не совпадающей с вертикалью. Точки для изомерных спиртов также ложатся не на вертикальные прямые (рис. 187).

Случай фазового равновесия в однокомпонентной системе представлен одним примером на рис. 189.

Возможны предельные случаи, когда в соотношении (VIII, 19) или $A_3 = 1$ или $B_3 = 0$. Один из примеров второго предельного случая представлен на рис. 190. Здесь, так же как и в $\frac{1}{2}$ отношении многих других свойств, последовательность $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ нарушается, с чем мы уже сталкивались ранее (стр. 53).

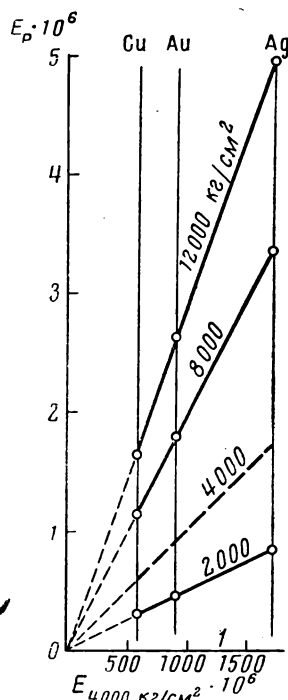


Рис. 190. Взаимосвязь между термоэлектродвижущей силой $E_p \cdot 10^6$ (в) «термопары давления» меди, серебра и золота при 4000 кг/см^2 и различных давлениях (кг/см^2) [123]

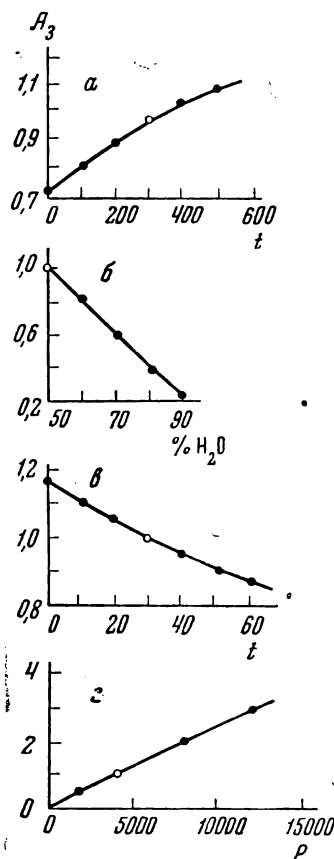


Рис. 191. Зависимость коэффициента A_3 от значения переменного параметра Π для некоторых ранее рассмотренных примеров

а — 184; б — рис. 188; в — рис. 189;
г — рис. 190

Возможности оценки малоизученных свойств станут значительно большими, если учесть, что величина A_3 обычно закономерно изменяется с Π . Характер зависимости

$$A_3 = \psi(\Pi) \quad (\text{VIII}, 21)$$

может быть различным. Как видно из рис. 191, где эта зависимость показана на некоторых из ранее рассмотренных примеров, в ряде случаев она имеет вид линейного соотношения

$$A_3 = a + b\Pi. \quad (\text{VIII}, 22)$$

Так как в соотношении (VIII, 21) в отличие от (VIII, 12) значение аргумента может меняться непрерывно, то и расположение наклонных прямых на графике вида рис. 180 может быть в известных границах произвольным.

Известны работы, в которых зависимость вида (IV, 2) для гомологических рядов отвечает совокупности прямых, сходящихся при своем продолжении примерно в одну точку. Из последнего непосредственно следует линейное соотношение, отвечающее третьему методу сравнительного расчета. Так, в [124] было показано, что для описания температурной зависимости теплоемкости газов можно рекомендовать в широком интервале температур уравнение типа уравнения Антуана, т. е. $C_P^\circ = f\left(\frac{1}{T+c}\right)$, причем константа c для данного гомологического ряда постоянна. Сечение прямых $C_P^\circ = f\left(\frac{1}{T+c}\right)$, сходящихся в одну точку, изотермами, дает систему прямых, каждая из которых соответствует соотношению (III, 1). Другим примером могут служить данные, найденные в работе [125]. Если построить ϕ -шкалу [126, 127] для температурной зависимости вязкости в ряду изоструктурных веществ, то изотермические разрезы этого графика дадут прямые, каждая из которых будет соответствовать сопоставлению значений вязкости ряда веществ при двух температурах (см. также раздел, посвященный шестому методу сравнительного расчета). Аналогичный пример можно привести на основании данных, полученных в работе [128].

Располагая связью (VIII, 21), можно решить задачу расчета значений G_{Pi} независимо от того, пересекаются прямые или нет.

На одном примере распространение третьего метода сравнительного расчета с двух значений параметра условий на большее их число рассмотрено в [129] (см. главу IX).

ЧЕТВЕРТЫЙ МЕТОД СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

1

Распространим соотношение (IV, 1), в котором сравниваются значения свойства G двух веществ в зависимости от значения параметра условий P , с двух веществ на большее их число, т. е. воспользуемся соотношением

$$G_i = A_4 G_M + B_4, \quad (\text{VIII}, 23)$$

в котором $i = N, L, \dots$

Это означает, что на ось ординат (см. рис. 192) наряду с зависимостью G от P для исследуемого (прямая N) и стандартного (пунктирная прямая M) веществ должна быть нанесена аналогичная зависимость и для третьего вещества L . В общем случае первые две прямые не будут параллельны, так как различие в значениях свойств двух веществ зависит от значения параметра условий P ¹. По этой причине прямая для вещества L пересечет прямую для вещества M . Предположим, что обе точки пересечения практически совпадут. Распространим эти рассуждения на большее число веществ. Таким образом, если сопоставление свойств двух веществ не обязательно связано с их сходством, то необходимым (но не достаточным) условием пересечения прямых при распространении четвертого метода на несколько веществ является образование этими веществами ряда сходных соединений (см. ниже). По мотивам, аналогичным изложенным на стр. 206, можно предположить, что вещество, несколько отличающееся от остальных членов ряда, на графике вида рис. 192 будет представлено прямой, расположенной в стороне от других прямых. При своем продолжении эта линия не попадает в общую точку пересечения.

¹ Так, например, из уравнения (IV, 22), записанного для веществ N и M , следует, что только при условии, когда $(\Delta H_{\text{пар}})_M = (\Delta H_{\text{пар}})_N$, величина $\lg P_N - \lg P_M$ практически не зависит от температуры (см. стр. 166).

Сопоставление значений свойств нескольких веществ, схематически представленное на рис. 192, показано на нескольких примерах на рис. 193—197.

На рис. 193 представлены данные по температурной зависимости вязкости моногалогензамещенных бензола ($\Pi = t$). Точка пересечения прямых для C_6H_5I , C_6H_5Br и C_6H_5Cl общая; прямая для C_6H_5F расположена несколько в стороне.

На рис. 194 приведен другой пример, также для случая, когда $\Pi = t$. Здесь сравнивается энтальпия газообразных спиртов. Прямая для CH_3OH несколько отклоняется от остальных. Сходство веществ проявляется в том, что значения ΔE_0° для них также оказываются на одной прямой.

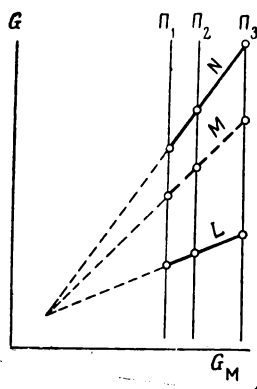


Рис. 192. Взаимосвязь между свойствами G вещества M и веществ N и L при значениях Π_1 , Π_2 и Π_3 переменного параметра Π (схема)

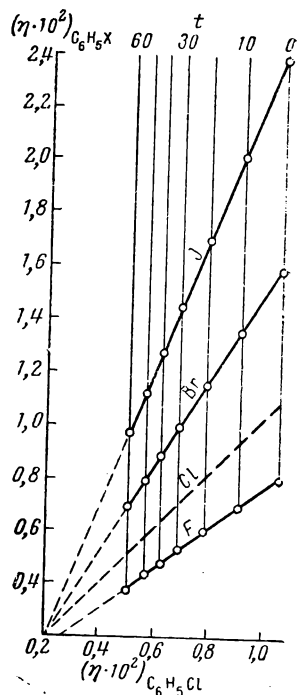


Рис. 193. Взаимосвязь между вязкостью $\eta \cdot 10^2$ (n_2) хлорбензола и фтор-, бром- и иодбензолов при различных температурах t ($^\circ C$) [119]

Рис. 195 и 196 иллюстрируют распространение четвертого метода с двух веществ на большее их число на примере характеристик фазового превращения соответственно в одно- и двухкомпонентных системах. Последний чертеж воспроизведен из оригинального исследования [132] с той лишь разницей, что линии продолжены вправо вверх, где они сходятся примерно в одной точке. Рис. 195 отвечает распространению уравнения В. А. Киреева (IV, 22) с двух жидкостей на пять (линия для первого члена ряда расположена несколько в стороне), рис. 196 соответствует аналогичному распространению уравнения (IV, 31). Возможно, точнее было бы считать, что существуют две точки пересечения: одна для четных, а другая — для нечетных членов ряда. На рис. 197 приведен пример характеристики химического процесса — кинетики разложения амальгам щелочных металлов.

Возможны случаи, когда прямые, отвечающие различным значениям Π , сливаются в одну прямую. Это показано на одном примере на рис. 198. К этому примеру можно было бы прибавить и другие, в частности сравнительные данные по вязкости расплавленных солей: $Li_2SO_4 + KCl$ и $Li_2SO_4 + RbCl$ по данным [136]. В подобных случаях системы прямых, соответствующие третьему и четвертому методам сравнительного расчета, практически превращаются в одну прямую.

Для данного ряда веществ и для данного свойства наклон прямых от вещества к веществу претерпевает определенное изменение. Зависимость

$$A_4 = \psi(g) \quad (\text{VIII}, 24)$$

может иметь различный характер. В ряде случаев (см., например, рис. 199, б) уравнение (VIII, 24) принимает вид

$$A_4 = a + b \cdot g. \quad (\text{VIII}, 25)$$

Может наблюдаться и немонотонный ход A_4 . Так, своеобразное изменение A_4 , представленное на рис. 199, г, связано с немонотонным изменением некоторых свойств твердых веществ в гомологических рядах (см. главу I,

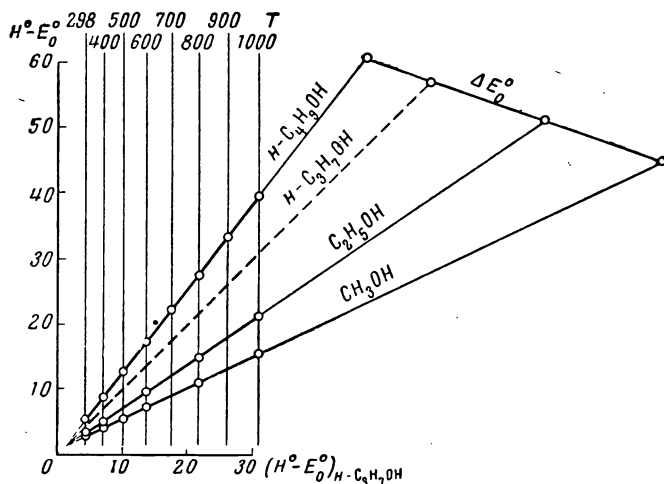


Рис. 194. Взаимосвязь между энтальпиями $H^\circ - E^\circ$ (ккал/моль) n -пропилового спирта и метилового, этилового и n -бутилового спиртов при различных температурах T ($^\circ\text{K}$) [130, 131]

стр. 46), так как наклон этих прямых в соответствии с уравнением (IV, 92) определяется отношением теплот плавления соответствующих соединений.

Установление вида зависимости (VIII, 24) позволяет определить значение данного свойства в некотором интервале значений Π , причем отпадает необходимость знать хотя бы одно значение этого свойства. Так, например, можно приблизительно оценить температурную зависимость давления насыщенного пара 2-метилоктана, приняв для него (см. рис. 199, б) $A_4 \approx 1,46$. Следует подчеркнуть, что справедливость зависимости (VIII, 24) и, тем самым, положительное решение задачи, подобной только что рассмотренной, совершенно не связаны с тем, пересекаются прямые в одной точке или нет (см. также стр. 352 сл.).

В качестве другого примера укажем на возможность применения уравнения (IV, 51) к гомологическим рядам. Были предложены [140] уравнения и графики для расчета теплот парообразования n -алканов, 2-метилалканов, 1-алканов и цикланов, основанные на закономерном изменении постоянной A_4 этого уравнения в данном ряду. При этом оказалось, что в первом приближении (если исключить первые гомологи) можно воспользоваться уравнением (VIII, 25), приняв в нем в качестве параметра вещества число атомов углерода в алкильном радикале.

Если, как было видно из ранее изложенного, сопоставлению различных свойств двух веществ посвящено много исследований, то распространение подобного сопоставления на несколько веществ встречается редко,

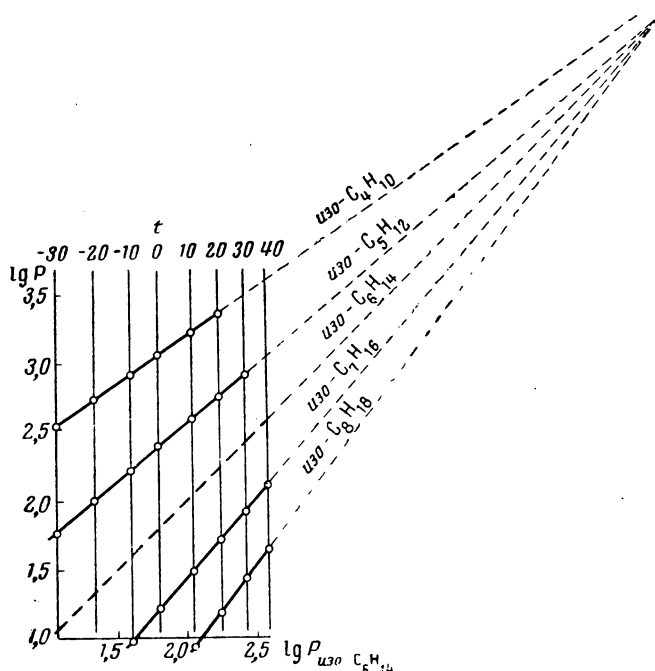


Рис. 195. Взаимосвязь между давлениями насыщенного пара P (мм. рт. ст.) 2-метилпентана и 2-метилгептана, 2-метилгексана, 2-метилбутана, 2-метилпропана при различных температурах t ($^{\circ}\text{C}$) [70]

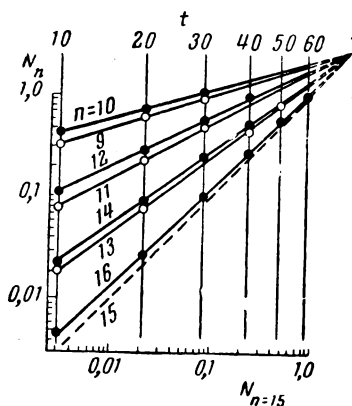


Рис. 196. Взаимосвязь между растворимостью N в циклогексане пальмитиновой кислоты и некоторых других одноосновных жирных кислот при различных температурах t ($^{\circ}\text{C}$) [132]
 n — число атомов углерода в алифатической группе

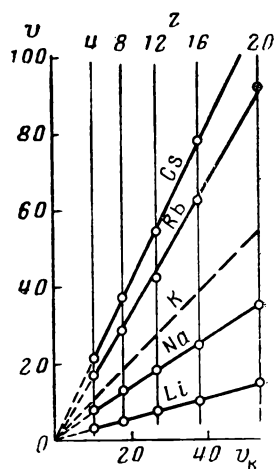


Рис. 197. Взаимосвязь между объемами водорода v (см^3) при разложении водой амальгам калия и амальгам лития, натрия, рубидия и цезия при различном времени разложения z (мин.) [133]

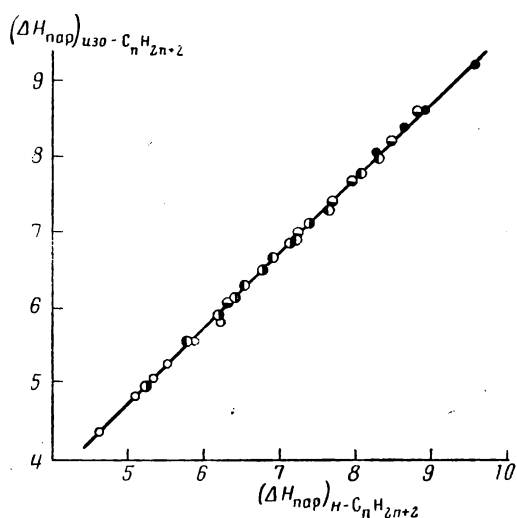


Рис. 198. Взаимосвязь между теплотами парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль) некоторых n -алканов C_nH_{2n+2} и 2-метилалканов (использованы данные от 1 мм рт. ст. до 5 атм, являющиеся наиболее надежными) [134, 135]

○ — $n = 4$; ● — $n = 5$; ○ — $n = 6$; ○ — $n = 7$; ● — $n = 8$

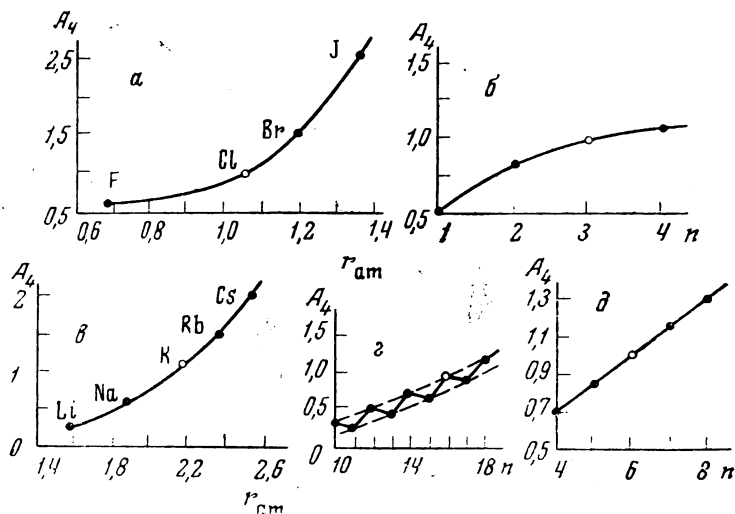


Рис. 199. Коэффициент A_4 уравнения (VIII, 24) в зависимости от параметра вещества в некоторых из ранее рассмотренных примеров

а — рис. 193; б — рис. 194; в — рис. 197; г — рис. 196; д — рис. 195

а использование пересечения прямых и закономерного хода их наклона (в ряду сходных веществ) почти не применяется. Можно назвать лишь единичные исследования по температурной зависимости давления насыщенного пара, авторы которых в той или иной степени рассматривают несколько прямых.

К ним относятся, в частности, работы Кокса [138]. Как известно, построение графика Кокса основано на принципе создания такой функциональной шкалы $\varphi(T)$, в которой выпрямление кривых $\ln P_M$ для стандарт-

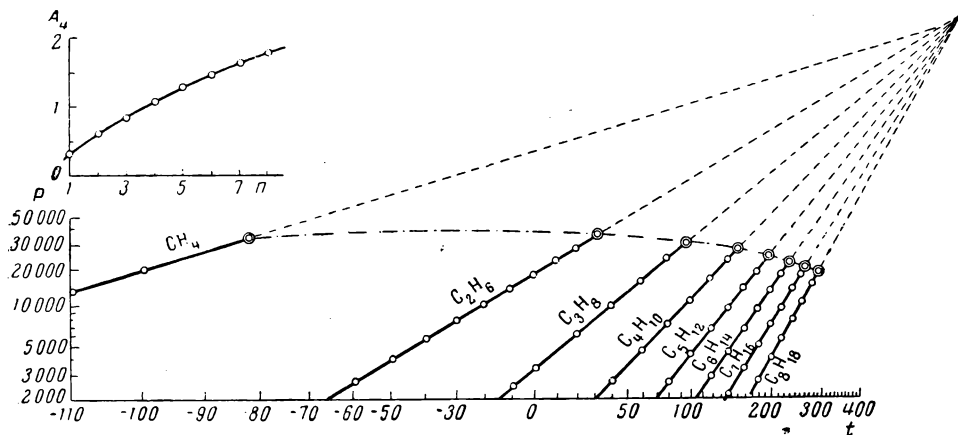


Рис. 200. Зависимость давления насыщенного пара P (мм рт. ст.) некоторых n -алканов от температуры ($^{\circ}\text{C}$) (график Кокса)

Двойными кружками отмечены критические точки. В левом верхнем углу приведена зависимость коэффициента наклона прямых A_4 от числа атомов углерода n

ного вещества приводит к превращению кривых $\ln P$ в прямые для других веществ. На рис. 200 воспроизведен график Кокса для n -алканов [139] (см. также [140]). Из него непосредственно следует, что замена на оси абсцисс температурной шкалы функциональной шкалой давления насыщенного пара приводит к зависимости вида (IV, 22)¹. Разрез рис. 200 по вертикалям (изотермам) непосредственно приводит к системе прямых; каждая из них описывается уравнением, являющимся частным примером третьего метода сравнительного расчета.

В ряде работ [142—145] рассмотрены вопросы, связанные с точкой пересечения прямых в методе Кокса. Ашворт [146] предложил для n -алканов диаграмму, аналогичную графику Кокса, и указал координаты точки пересечения прямых: $\lg P (\text{атм}) = 2,68$; $T = 1522,5^{\circ}\text{K}$.

В некоторых работах отмечалось, что применение правила Дюринга к гомологическим рядам приводит к системе прямых, пересекающихся в одной точке (см., например, [147, 148]).

Однако ни в одном из этих исследований не рассматривалась закономерность в изменении наклона прямых. Исключение составляет работа В. А. Киреева [149], в которой указано, что наличие общей точки пересечения прямых для веществ одного класса связано с правилом Трутона (см. также [150]).

¹ Следует отметить, что мы не получим результатов, тождественных уравнению (IV, 22), так как, хотя, как показали Калингерт и Дэвис [141], прямым на графике Кокса соответствует уравнение

$$\ln P = a - \frac{c}{t + 230},$$

однако, в отличие от уравнения Киреева, метод Кокса является эмпирическим.

Распространим теперь соотношение (IV, 40), в котором сравниваются значения параметра условий Π двух веществ в зависимости от значения свойства G , с двух веществ на большее их число. Применение соотношения

$$\Pi_i = A_4 \Pi_M + B_4 \quad (\text{VIII}, 26)$$

приводит к результатам, аналогичным описанным (см., например, рис. 201).

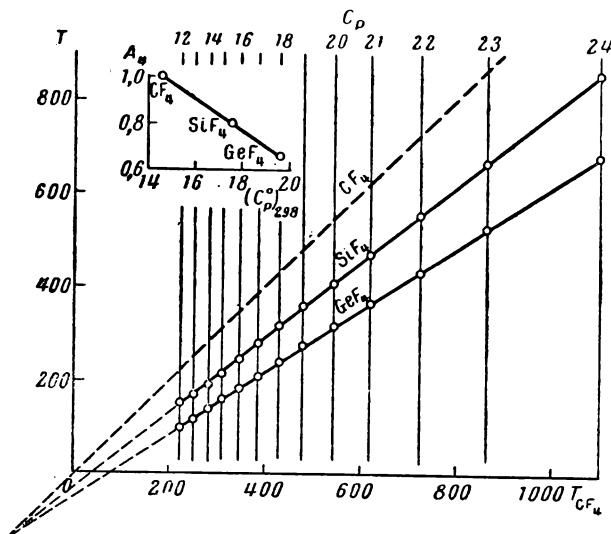


Рис. 201. Взаимосвязь между температурами T ($^{\circ}\text{K}$) четырехфтористых углерода, германия и кремния в состоянии идеального газа при различных значениях теплоемкости C_p (кал/град·моль) [131]

В левом верхнем углу показан ход наклона прямых

На рис. 202 в форме, соответствующей уравнению

$$T_N = A_4 T_M + B_4 (C_{PN} = C_{PM}), \quad (\text{VIII}, 27)$$

представлена температурная зависимость теплоемкости алмаза [152], кремния [151, 152, 153], германия [154] и серого олова [154]. Все эти вещества не только входят в одну подгруппу периодической системы элементов, но имеют и одинаковую структуру (кубическая алмазная решетка). Сходство C, Si, Ge и α -Sn в отношении рассматриваемой зависимости проявляется в том, что в функциональной шкале, соответствующей температурной зависимости теплоемкости одного из этих веществ (в данном случае Si), точки в сравнительно широком интервале температур образуют ряд прямых, которые при своем продолжении сходятся примерно в одной точке¹. Эта группа веществ, помимо близости свойств и структуры, своей многочисленности и точности данных по теплоемкости, представляет тот интерес, что первый член ряда, который, как мы видели на некоторых примерах, обычно выпадает из закономерностей, в данном случае практически не представляет исключения.

Это объясняется тем, что по своей структуре, т. е. по фактору, которым прежде всего определяется зависимость C_p от t для кристаллических веществ, алмаз не является исключением в подгруппе углерода. Другое дело — свинец. Нанеся на рис. 202 точки для Pb [152, 156], можно было бы

¹ Данные для Ge, найденные в [155], отличаются от полученных в [154] на десятки процентов; они не удовлетворяют рассматриваемому соотношению.

убедиться, что эта прямая не попадает в точку пересечения остальных прямых, да и опытные данные (особенно в области высоких температур) несколько отклоняются от прямой. Это обусловлено в первую очередь тем, что свинец в отличие от остальных элементов подгруппы углерода имеет кубическую гранецентрированную решетку. То же действительно и для β -Sn [152, 157], имеющего тетрагональную решетку, являющуюся деформированной алмазной.

Продуктивность применения (VIII, 27) подтверждается закономерностью в ходе θ — T -кривых (θ — характеристическая температура) для сходных веществ. Из рис. 203 видно, что для сходных веществ линии $C_p = \text{const}$ обра-

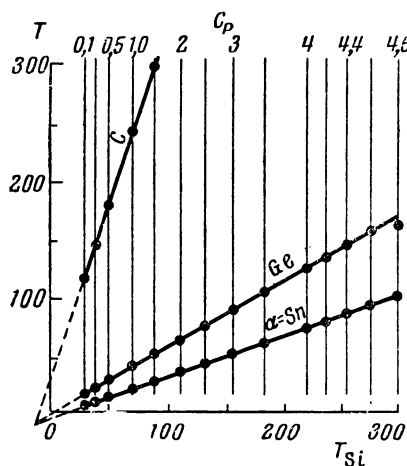


Рис. 202. Взаимосвязь между температурами T (°K) кремния [151—153] и α -олова [154], германия [154] и алмаза [152] при различных значениях теплоемкости C_p (кал/моль·град)

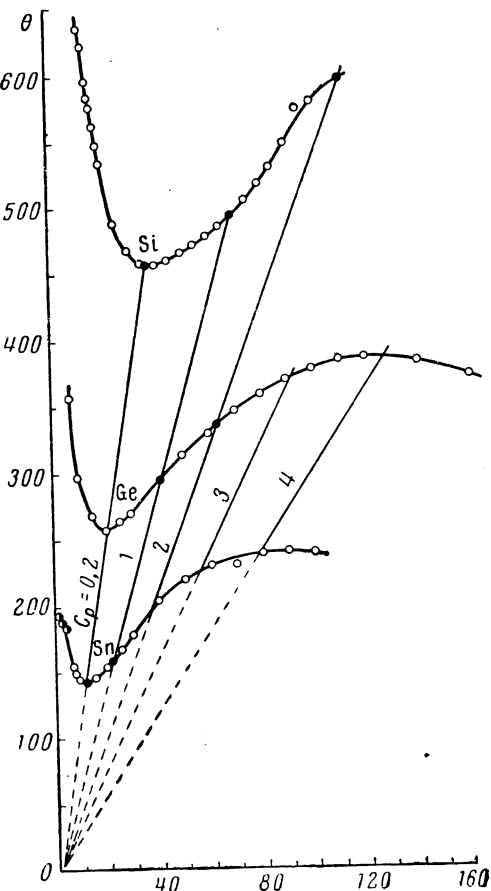


Рис. 203. Зависимость характеристической температуры Дебая θ для α -олова, германия и кремния от температуры T (°K) [158]

Залитым контуром отмечены точки, соответствующие указанным на чертеже значениям теплоемкости C_p (кал/моль·град)

зуют систему прямых. Изотермы в отличие от этих линий проходят через точки, лежащие на различных участках кривых $\theta = f(T)$; так, вертикаль $T = 20^\circ \text{K}$ пересекает кривую для Sn в восходящей ее части, кривую для Ge — в точке минимума, кривую для Si — в нисходящей части. Другие примеры были рассмотрены в [158].

Не останавливаясь из-за ограниченности материала на пятом методе сравнительного расчета (один из немногих примеров — сопоставление вязкости и давления насыщенного пара сходных веществ при разных температурах [159]), обратимся к шестому.

ШЕСТОЙ МЕТОД СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

Рассмотрим переход от двух сопоставлений к большему их числу для случая шестого метода сравнительного расчета [160].

Соотношения (VI, 6) и (VI, 12)—(VI, 16) связаны между собой, что видно из их распространения с двух значений Π , Π' и G на несколько. Действи-

тельно, поступим аналогично тому, как делали в ранее рассмотренных методах сопоставления, для чего вернемся к уже изложенному в главе VI. Представим себе, что на ось ординат чертежа, подобного рис. 143, нанесены не только значения G_{Π_2} , но и значения G_{Π_1} (см. рис. 204, а). Обе прямые не будут параллельны друг другу, так как различие в значениях данного свойства при двух значениях одного переменного параметра в общем случае зависит от величины другого переменного параметра. Введем в сопоставление еще одну прямую, отвечающую зависимости G от Π при значении $\Pi = \Pi_3$. Если Π_3 мало отличается от Π_1 и Π_2 , то можно принять, что вновь проведенная прямая пересечется с ранее проведенными примерно в той же точке¹.

Сечение этого пучка прямых по вертикалям Π'_1 и Π'_2 непосредственно приводит к соотношению (VI, 12); аналогичному соотношению (VI, 6). А сечение по большему числу вертикалей дает пучок прямых, схематически представленных на рис. 204, б, где точка O пересечения прямых совпадает с точкой O' пересечения на рис. 202, а. Аналогичные рассуждения применимы и к другим вариантам шестого метода расчета, например, к соотношениям (VI, 13) и (VI, 14).

Таким образом, устанавливается взаимосвязь между вариантами рассматриваемого метода расчета. При этом очевидно, что точное следование (VI, 6) означает столь же точное соблюдение (VI, 12) в том интервале значений Π , в котором действительно (VI, 6), и наоборот, в том промежутке значений Π , в котором точно (VI, 12), будет точным и (VI, 6).

На рис. 205—207 показаны все шесть вариантов метода расчета на примере теплоемкости водяного пара.

Из этих чертежей ясно видна невозможность в общем случае применения различных вариантов сопоставления в виде однотипной зависимости (в данном случае — сравнение в обычных шкалах). Действительно, уравнение

$$C_{P_i} = A_6 C_{P=150} + B_6 \quad (\text{VIII}, 28)$$

(рис. 205, а), являющееся частным примером (VI, 6), приводит к удовлетворительным результатам лишь для давлений, отличающихся от стандартного не более чем на 10 кг/см². Уравнение

$$(C_P)_{t_i} = A_6 (C_P)_{t=400} + B_6 \quad (\text{VIII}, 29)$$

(рис. 205, б), которое служит примером (VI, 12), надежно лишь при температуре, отличающейся от стандартной на несколько градусов. Уравнения же

$$(P)_{C_{P_i}} = A_6 (P)_{C_{P=0,8}} + B_6 \quad (\text{VIII}, 30)$$

(рис. 206, а) и

$$P_{t_i} = A_6 P_{t=400} + B_6 \quad (\text{VIII}, 31)$$

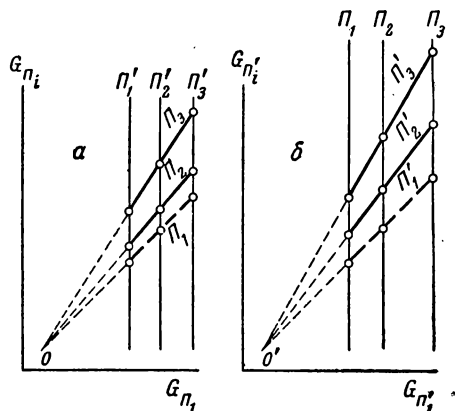


Рис. 204. Взаимосвязь между значениями свойства G одного вещества

а — при значениях Π'_1 и Π'_2 , Π'_3 переменного параметра Π' в зависимости от значения переменного параметра Π ; б — при значениях Π_1 и Π_2 , Π_3 переменного параметра Π в зависимости от значения переменного параметра Π' (схема)

¹ Полагаем, как и ранее, что фазовые превращения исключаются.

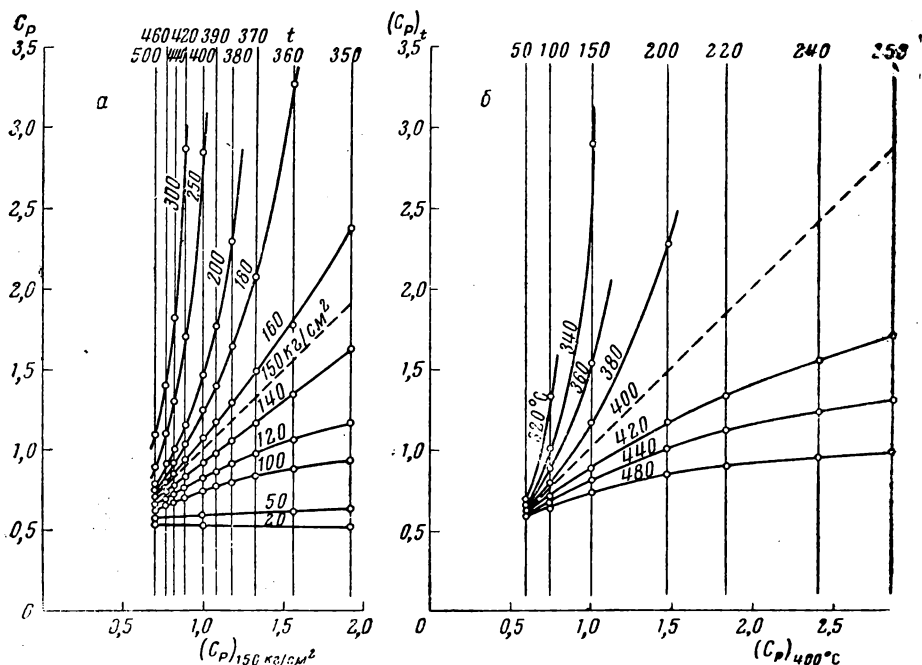


Рис. 205. Взаимосвязь между значениями удельной изобарной теплоемкости водяного пара C_p (кал/г·град) [161]

а — при 150 кг/см^2 и различных давлениях в зависимости от температуры t (°C); б — при 400°C и различных температурах в зависимости от давления P (кг/см 2).

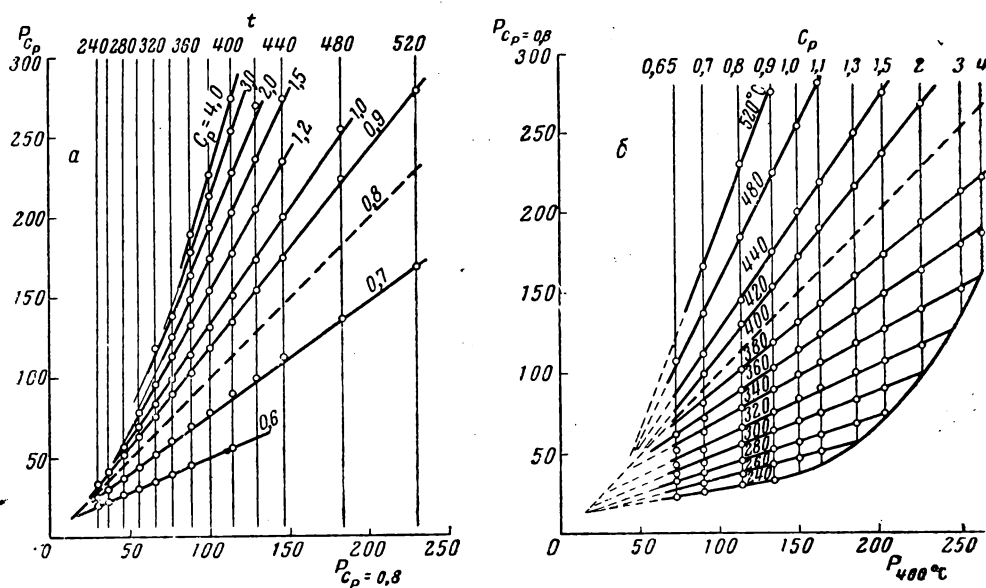


Рис. 206. Взаимосвязь между давлениями водяного пара P (кг/см 2) [161]

а — при $C_p = 0.8$ и различных теплоемкостях C_p (кал/г·град) в зависимости от температуры t (°C); б — при 400°C и различных температурах в зависимости от значения теплоемкости C_p (кал/г·град)

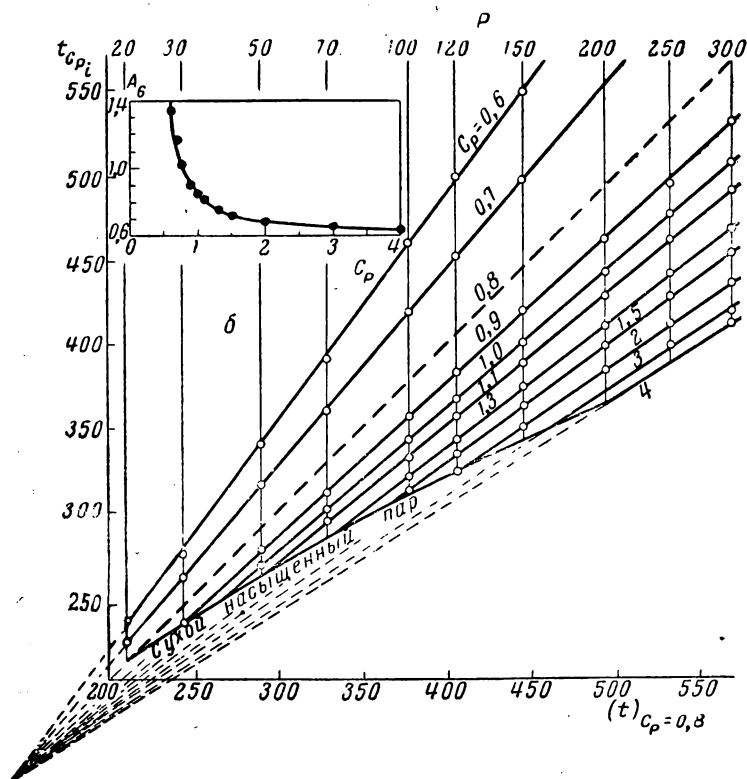
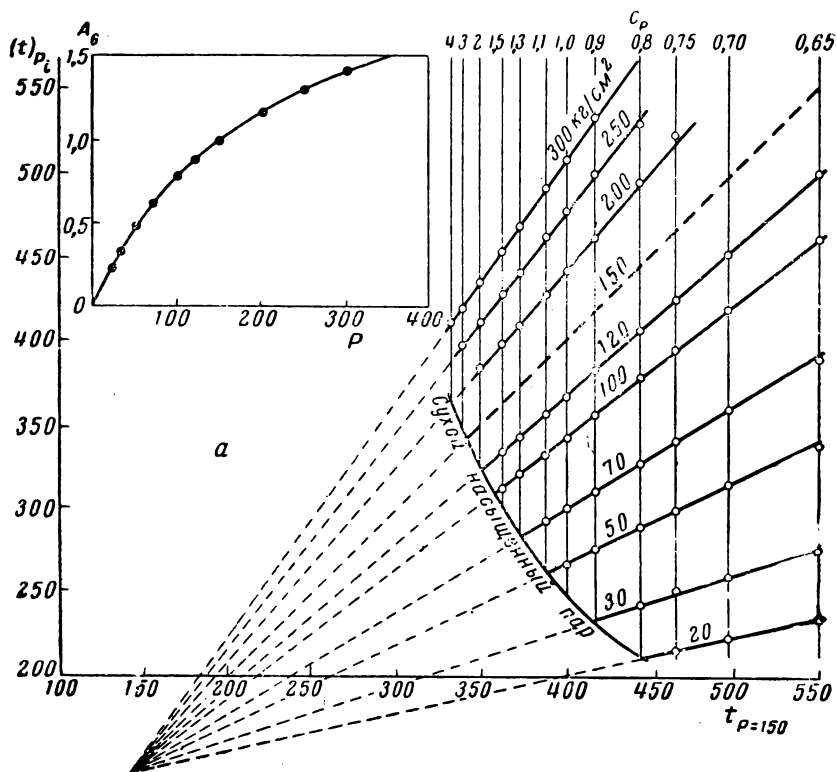


Рис. 207. Взаимосвязь между температурами t ($^{\circ}\text{C}$) водяного пара [161]
а — при $P = 150 \text{ кг/см}^2$ и различных давлениях в зависимости от значения теплоемкости C_p (кал/г·град) (в левом верхнем углу, показана зависимость коэффициента наклона изобар A_6 от давления); **б** — при $C_p = 0,8$ и различных значениях теплоемкости (кал/г·град) в зависимости от давления (кг/см 2) (в левом верхнем углу показана зависимость коэффициента наклона прямых $C_p = \text{const}$ от значений C_p)

(рис. 206, б), являющиеся частными выражениями соотношений (VI, 13) и (VI, 14), достаточно точны в более широком интервале условий. Уравнения

$$(t)_P = A_6(t)_{P=150} + B_6 \quad (\text{VIII}, 32)$$

и

$$(t)_{C_P} = A_6(t)_{C_P=0,8} + B_6 \quad (\text{VIII}, 33)$$

(рис. 207, а и 207, б), — первое из которых служит примером соотношения (VI, 16), а второе — примером соотношения (VI, 15), — приводят к весьма удовлетворительным результатам. Как видно из чертежей, они описывают теплоемкость сжатого водяного пара, начиная от кривой насыщения вплоть до самых высоких температур и давлений, достигаемых при измерении теплоемкости пара. Кроме того, все прямые в первом приближении пересекаются в одной точке — дополнительное свидетельство того, что уравнения (VIII, 32) и (VIII, 33) в наиболее простой и точной форме описывают рассматриваемую зависимость. Из характера изменения теплоемкости с давлением и температурой следует, что если уравнения (VIII, 32) и (VIII, 33) удовлетворительно воспроизводят опытные данные в широком интервале P и T , то уравнения (VIII, 28—31) будут заведомо приближенными, т. е. вместо последних следует пользоваться соотношениями с различными функциональными шкалами. Это видно и непосредственно из рис. 207, а; так, из характера расположения точек следует, что каждую изобару наряду с уравнением (VIII, 32) можно представить зависимостью

$$\varphi_1(C_P) = A_6\varphi(C_{P=150}) + B_6, \quad (\text{VIII}, 34)$$

а не (VIII, 28).

Кстати говоря, пример, которому соответствуют рис. 205—207, вызывает интерес не только потому, что внедрение пара высоких параметров требует знания его характеристик, но и потому, что расчет теплоемкости сжатых газов вызывает существенные затруднения (см., например, [162]), а ее измерение является очень сложной задачей; об этом можно судить хотя бы по тому, что известно всего несколько работ, посвященных измерению C_P при высоких давлениях. Поэтому рассмотренному примеру была посвящена специальная работа, в которой более детально разбиралась возможность применения описываемого метода как для приближенного расчета теплоемкости водяного пара [163], так и для теплоемкости других сжатых газов [164].

Закономерное расположение прямых на графиках $G_{\Pi_1} - G_{\Pi_1}$ и $G_{\Pi'_1} - G_{\Pi'_1}$ и других можно проследить по изменению значений коэффициента A_6 в соответствующих соотношениях, так как очевидно, что

$$A_6 = \varphi(\Pi), \quad (\text{VIII}, 35)$$

где $\Pi = \Pi$, Π' или G . В частности, для ряда случаев справедлива линейная зависимость вида

$$A_6 = a + b\Pi. \quad (\text{VIII}, 36)$$

Это показано на примере зависимостей, соответствующих соотношению (VIII, 33), на рис. 207. Располагая зависимостью вида (VIII, 35), можно существенно упростить вычисления и найти приближенные значения данного свойства в случаях, когда другие методы не могут дать надежных результатов. Так, с помощью уравнения, соответствующего графику, изображенному в левом верхнем углу рис. 207, а, можно найти значения теплоемкости водяного пара при $P = 350 \text{ кг/см}^2$, не располагая ни одной опытной точкой на этой изобаре.

Другим примером нескольких сопоставлений в однокомпонентной системе может служить взаимосвязь между показателями преломления n -бутилбензола при разных температурах в зависимости от длины волны, найденная в работе [1] по данным [165].

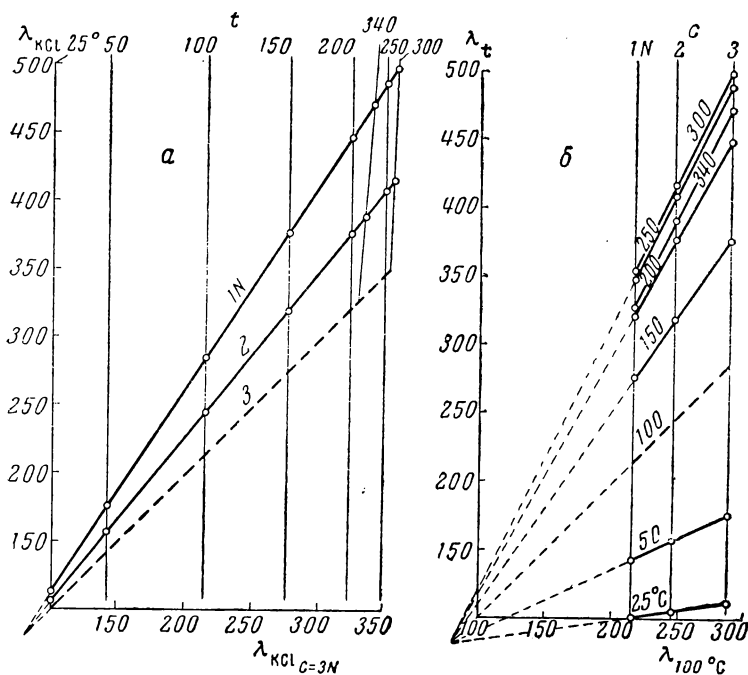


Рис. 208. Взаимосвязь между эквивалентной электропроводностью λ ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) водных растворов KCl [166]

а — при $c = 3\text{N}$ и различных концентрациях в зависимости от температуры t ($^{\circ}\text{C}$); б — при 100°C и различных температурах t ($^{\circ}\text{C}$) в зависимости от концентрации c (N)

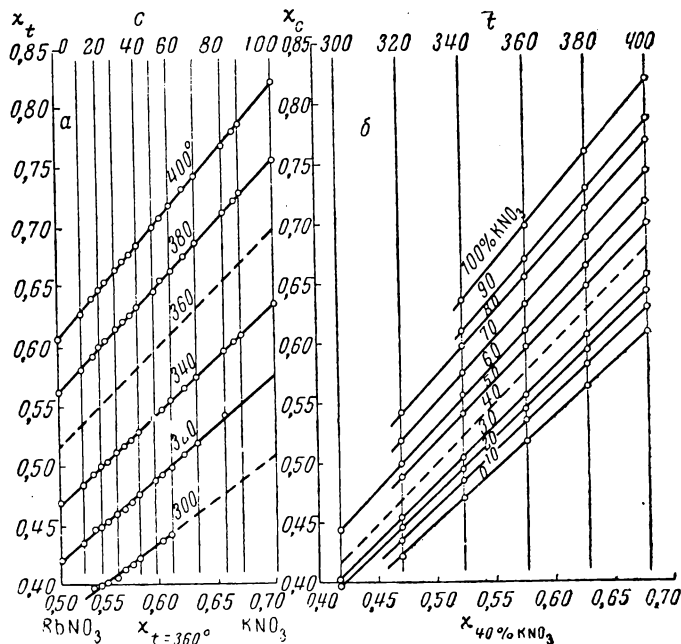


Рис. 209. Взаимосвязь между удельной электропроводностью χ ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) расплавов азотнокислого калия и азотнокислого рубидия [167]

а — при 360°C и различных температурах t ($^{\circ}\text{C}$) в зависимости от состава; б — при 40 %-ной концентрации KNO_3 и различных концентрациях c (% KNO_3) в зависимости от температуры t ($^{\circ}\text{C}$)

Переход от двух к нескольким сопоставлениям для двухкомпонентных систем показан на рис. 208 и 209. Из рис. 209 видно, что кривые зависимости электропроводности от температуры проходят через максимум, причем расположение максимумов вообще достаточно закономерно, так как, хотя изотермы $t = 300$ и 340°C не являются вертикальными линиями (на рис. 208, *а*) или сходящимися в общую точку пересечения (на рис. 208, *б*)¹, однако они являются прямыми линиями. В данных случаях также имеет место закономерное расположение прямых. Так, ход прямых на рис. 209, *а* и 209, *б* описывается соответственно уравнениями

$$A_6 = -0,480 + 0,00412 t \quad (\text{VIII}, 37)$$

и

$$A_6 = 0,895 + 0,0024 c \quad (\text{VIII}, 38)$$

(c — мольный % KNO_3), являющимися примером (VIII, 36).

Еще одним примером применения рассматриваемого метода к двухкомпонентным системам может служить график для расчета энтальпии водных растворов серной кислоты в зависимости от концентрации и температуры [168].

Несколько подробнее остановимся на одном примере многокомпонентных систем — на вязкости расплавленных силикатных стекол [169]. В данном случае можно воспользоваться зависимостью

$$(\eta)_{c_i} = A_6 (\eta)_c^2 + B_6, \quad (\text{VIII}, 39)$$

являющейся частным примером соотношения (VI, 6). Здесь в функциональных шкалах сопоставляется вязкость стекла с концентрацией c_i с вязкостью стекла, имеющего концентрацию c . Если сравнивать стекла, близкие по составу и структуре, то можно предположить, что это уравнение будет приводить к результатам, удовлетворительно совпадающим с опытом. Так как (VIII, 39) в неявной форме выражает зависимость вязкости от температуры, то характер функциональной шкалы обусловлен характером $\eta - t$ связи. Если, например, исходить из приближенного линейного уравнения

$$\lg \eta_{c_i} = A_6 \lg \eta_c + B_6, \quad (\text{VIII}, 40)$$

то получим неравномерную температурную шкалу. Уравнение (VIII, 40) соответствует зависимости $\phi(\eta)$ от температуры в функциональной шкале, тождественной предложенной в работах Айрани ϕ -шкале [126, 127] (см. также [170—175]).

Сравнительные методы расчета позволяют воспользоваться ϕ -шкалой не только для выявления веществ, изоструктурных стандартному веществу, но и в качестве своеобразного индикатора взаимодействия. Взяв в качестве стандартного вещества данную жидкость, построив по температурной зависимости ее вязкости ϕ -шкалу и нанеся на полученный таким путем график температурную зависимость вязкости смеси стандартной жидкости с рядом других, можно прийти к следующему выводу: при отсутствии химизма линии для растворов будут прямыми (см., например, [173, 176]), при наличии химизма они будут искривлены (см., например, [173]).

Переход к расчету вязкости нескольких сходных соединений показан на рис. 210 на примере системы $\text{PbO} - \text{SiO}_2$.

Как видно из этого и других примеров [169], большинство точек в пределах погрешности измерения, т. е. с ошибкой приблизительно в 10% по вязкости или $\sim \pm 10^\circ$ по температуре, лежит на прямых². Родствен-

¹ Это свидетельствует о некотором изменении характера зависимости электропроводности.

² Точность $\eta - t$ -данных в общем еще недостаточно велика, чтобы на основании опытного материала по вязкости расплава стекол судить об их строении, в частности о возможности фазовых превращений.

ность веществ сказывается в том, что прямые сходятся примерно в одной точке. Это означает, что если известна точка пересечения прямых, то можно найти температурную зависимость вязкости стекла данного состава по значению η , измеренному лишь при одной температуре.

Рассмотренные методы расчета вязкости можно распространить и на более сложные объекты. Если, в частности, изучать тройные системы, то следует рассматривать разрезы, соответствующие постоянной концентрации одного из компонентов (см., например, рис. 152 в [1], построенный по данным [178]).

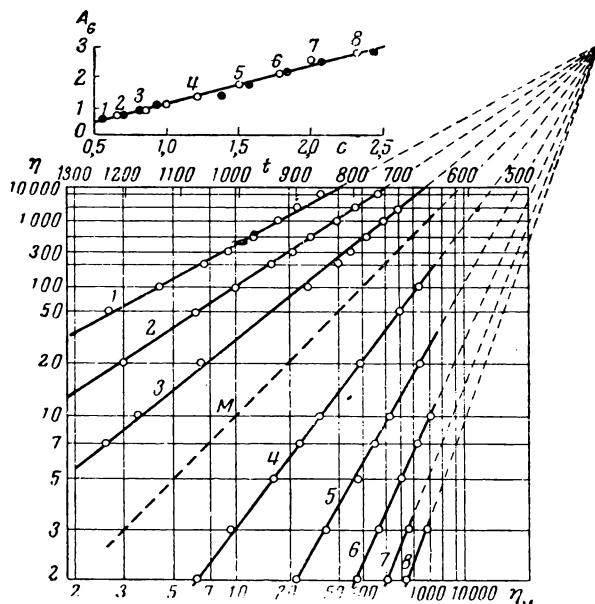


Рис. 210. Взаимосвязь между вязкостью η (пз) стекла М ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO}$) и стекол различного состава в зависимости от температуры (равномерная шкала температур) [177]

Цифры на прямых соответствуют различным составам стекол. В левом верхнем ряду приведена зависимость коэффициента A_6 наклона прямых от состава стекол с (% Na_2O /% PbO): \circ — по анализу; \bullet — по синтезу

Разумеется, пример с вязкостью силикатных стекол можно было бы считать иллюстрацией четвертого метода сравнительного расчета и рассмотреть его в соответствующем разделе; это следует из общности всех методов сравнительного расчета, и в частности четвертого и шестого.

Аналогия в свойствах сравниваемых стекол проявляется и в том, что наклон прямых на рис. 210 с составом системы изменяется закономерно (см. верхний левый угол рисунка). Отклонения не имеют систематического характера (они невелики и находятся в области переохлаждения) и вероятно обусловлены не столько неточностью метода расчета, сколько ошибками опыта, а также погрешностью определения химического состава стекол.

Пересечение прямых в одной точке вместе с закономерным изменением их наклона позволяет во многих случаях оценить температурную зависимость вязкости совершенно неизученных стекол. Эти расчеты можно провести и с помощью уравнения, объединяющего зависимости $A_6 = f(c)$ и $\eta_{ci} = f(\eta_{cm})$, причем, как видно из рис. 210, в широком интервале концент-

раций в первом приближении можно воспользоваться соотношением (VIII, 36) в виде уравнения

$$A_6 = a + b \cdot c. \quad (\text{VIII}, 41)$$

Кроме того, становится возможным отбор наиболее достоверных данных по температурной зависимости вязкости стекол; так, можно заключить, что значения вязкости $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, рекомендованные в статье [179] и особенно в статье [180], не являются достаточно надежными. Можно установить и наличие химизма (см., например, [174]).

Если в ранее рассмотренных методах сравнительного расчета встречаются случаи, когда пучок прямых на соответствующих графиках практически сливается в одну прямую, то в описываемом случае это исключено (если не рассматривать примеров практической независимости G от Π). Можно лишь указать на то, что переход от зависимости $f(G, P, T) = 0$ к $f(G, P/P_{\text{кр}}, T/T_{\text{кр}}) = 0$ приводит к такой возможности. Действительно, для многих свойств зависимость G от приведенного давления при данном значении приведенной температуры, как известно, в первом приближении выражается одной кривой, а поэтому в функциональной шкале может быть представлена одной прямой.

О ПЕРЕСЕЧЕНИИ ПРЯМЫХ

В тех случаях, когда прямые, отвечающие тому или иному методу сравнительного расчета, при своем продолжении пересекаются в одной точке, последняя, как правило, лишена физического смысла. Так, точки схода прямых на рис. 148—153 и др. лежат за пределами мыслимого изменения свойств. Однако, возможны случаи, когда эта точка имеет определенный физический смысл (см., например, рис. 154 и 155).

С другой стороны, известны случаи, когда линии пересекаются не в одной, а в разных точках. Бывает и так, что пересечение в одной точке является кажущимся; достаточно перейти от одного масштаба чертежа к другому, чтобы убедиться в отсутствии одной точки схода. Иллюзия может быть устранена и аналитическим путем (см. стр. 351 сл.). Следует, однако, иметь в виду, что в тех случаях, когда прямые не сходятся в одной точке, целесообразно обратиться не к отысканию закономерности в смещении точки пересечения, — например вдоль диагонали (т. е. линии стандартного ряда или стандартного вещества), — а к анализу изменения наклона прямых, так как в значениях коэффициента A_i в подавляющем большинстве случаев будет соблюдаться определенная закономерность (см. также стр. 352 сл.).

О СВЯЗИ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА

Можно говорить о нескольких типах взаимосвязи — в пределах одного и того же метода, между «смежными» методами и между методами, отличающимися по номеру больше чем на единицу.

Первый тип взаимосвязи был рассмотрен в настоящей главе на ряде примеров для первого, четвертого и шестого методов сравнительного расчета.

Второй тип взаимосвязи покажем на примере третьего и четвертого методов сравнительного расчета. Представим себе, что в некоторой совокупности сходных веществ справедлива зависимость, схематически изображенная на рис. 211 (в качестве примера можно указать на температурную зависимость некоторых свойств в гомологических рядах, установленную в [181]). Тогда, приняв в качестве аргумента значения G_M , а в качестве функции — G_N, G_L, \dots , получим систему прямых, соответствующих четвертому методу сравнительного расчета. Приняв же в качестве неза-

висимой переменной значения G для всех веществ при данном значении параметра условий Π (например, при $\Pi = \Pi_1$), а в качестве функции — G_{Π_1} , G_{Π_2} , ..., т. е. осуществив вертикальный разрез рис. 211, получим систему прямых, отвечающих третьему методу сравнительного расчета.

На рис. 212 показан пример, непосредственно иллюстрирующий взаимосвязь между третьим и четвертым методами сравнительного расчета. Рис. 213 иллюстрирует третий метод сравнительного расчета. Он является вертикальным разрезом рис. 202, который в свою очередь иллюстрирует четвертый метод сравнительного расчета. Первый из них отвечает соотношению, в котором температуры ряда сходных веществ (при которых все они имеют какое-либо одно значение теплоемкости) сравниваются с их температурой при данном значении C_p .

На примере диэлектрической проницаемости ϵ третий и четвертый методы сравнительного расчета были применены для оценки температурной зависимости ϵ некоторых неизученных n -спиртов [182].

Более подробно остановимся на третьем типе взаимосвязи, рассмотрев его на примере второго и пятого методов сравнительного расчета [183].

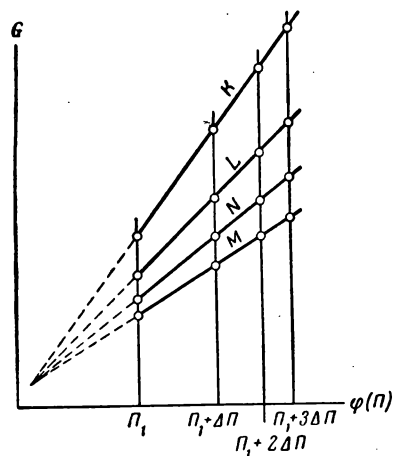


Рис. 211. Зависимость свойства G в ряду сходных веществ от параметра условий Π (схема)

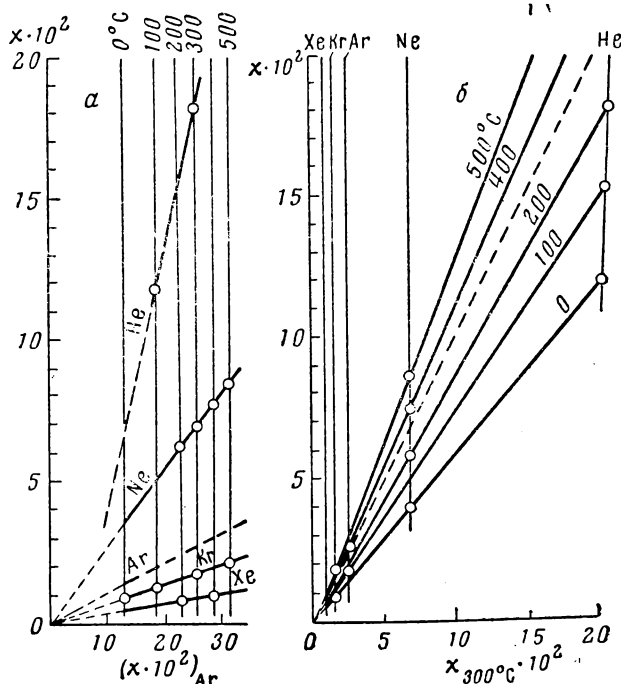


Рис. 212. Взаимосвязь между коэффициентом теплопроводности инертных газов χ (ккал/м²·час·град) при различных температурах [120]

а — четвертый метод сравнительного расчета; б — третий метод сравнительного расчета (см. рис. 184)

Казалось бы, подобно взаимопереходам от уравнения (III, 1) к уравнению (IV, 1) возможен взаимопереход (II, 1) \rightleftharpoons (V, 1). Это позволило бы

распространить ряд частных уравнений вида (II, 1) на соотношения вида (V, 1). Хотя в общем случае это не так, однако если уравнение (II, 1) применяется для близких по свойствам веществ, то для некоторых значений Π возможен и параллелизм в изменении G' и G'' с изменением Π . При этом не исключена возможность, что смещение точек для всех веществ ряда при переходе к новому значению Π будет таким, что эти точки вновь окажутся на прямой. Если изменение Π будет не очень значительным, то

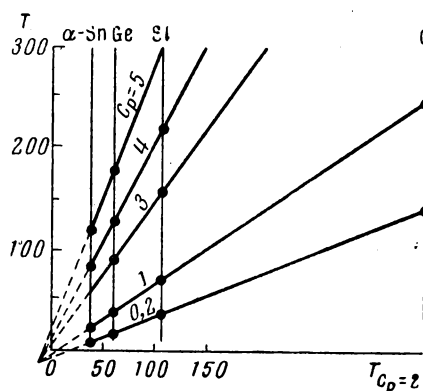


Рис. 213. Взаимосвязь между температурами T ($^{\circ}\text{K}$) кремния [151—153] и α -олова [154], германия [154] и алмаза [152], при которых эти вещества имеют одинаковую теплоемкость C_p (кал/г·атом·град)

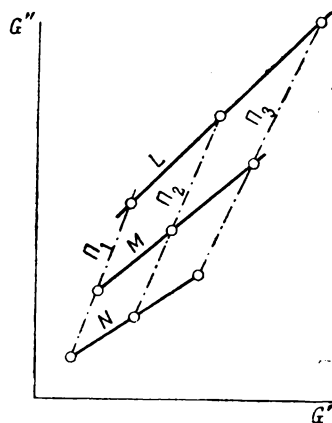


Рис. 214. Взаимозависимость уравнений (II, 1), и (V, 1) (схема)

точки для различных значений Π могут сместиться таким образом, что тоже вновь окажутся на прямой¹. Один из подобных случаев схематически изображен на рис. 214, на котором пунктирные прямые соответствуют уравнению (II, 1), а сплошные — уравнению (V, 1). Так как в общем случае с изменением значения переменного параметра (или состава молекул) меняются значения G' и G'' , то каждая точка при переходе с одной прямой на другую претерпит не только вертикальное, но и горизонтальное смещение. Поэтому взаимному переходу второго и пятого методов в отличие от других в общем случае будут соответствовать не вертикальные, а наклонные шкалы; по этой же причине точки пересечения пучка прямых, соответствующих уравнениям (II, 1) и (V, 1), не совпадут (см. рис. 214).

Рассмотрим один частный случай существования закономерности в изменении G' и G'' , обуславливающей возможность взаимоперехода (II, 1) \rightleftharpoons (V, 1). Допустим, что изменение данного свойства G с переменным параметром Π выражается линейным соотношением

$$G = a + b\Pi. \quad (\text{VIII, 42})$$

Это уравнение, как известно, в том или ином интервале температур описывает температурную зависимость различных свойств; к последним относятся, в частности, и многие термодинамические свойства. Если уравнение (VIII, 42) действительно в отношении двух веществ, то из этого следует справедливость (IV, 1), а поэтому и (VII, 1). Одновременное применение соотношения (VIII, 42) для двух свойств, необходимое для того, чтобы было справедливо (V, 1), ограничено.

¹ Если не происходит фазовых превращений.

Но если, например, в (V, 1) под G'' иметь в виду величину $T\Delta S^\circ$ (где ΔS° — разность в значениях стандартной энтропии соединения и суммы стандартных энтропий простых веществ), то можно говорить о справедливости (V, 1) и, тем самым, о взаимосвязи (II, 1) и (V, 1). Действительно, для многих веществ практическая независимость теплоты их образования от температуры наблюдается в сравнительно широком интервале температур. В этом случае будут справедливы уравнения

$$\Delta H^\circ = \text{const} \quad (\text{VIII}, 43)$$

и

$$\Delta Z^\circ \approx a + bT, \quad (\text{VIII}, 44)$$

где ΔZ° — стандартный изобарный потенциал образования. Но из (VIII, 44), в соответствии с термодинамическим уравнением

$$\frac{\partial \Delta Z^\circ}{\partial T} = \Delta S^\circ, \quad (\text{VIII}, 45)$$

следует, что

$$\Delta S^\circ = -b, \quad (\text{VIII}, 46)$$

откуда

$$T\Delta S^\circ = \text{const}' \cdot T. \quad (\text{VIII}, 47)$$

Сочетая (VIII, 44) с (VIII, 47) и попутно обозначая $T\Delta S^\circ$ через Q° , получаем уравнение

$$Q^\circ \approx A_2 \Delta Z^\circ + B_2, \quad (\text{VIII}, 48)$$

являющееся частным видом соотношения (V, 1)¹. Это уравнение иллюстрируется рис. 215 на примере нескольких окислов, для которых в очень большом интервале температур не происходит фазовых превращений. При оценке точности уравнения (VIII, 48) следует учесть, во-первых, что погрешность высокотемпературных значений ΔZ° превосходит указанные на рис. 215; во-вторых, для большинства известных окислов изменение ΔH° с T в изученном интервале температур меньше погрешности значений ΔH_{298}° , в то время как неточность значений ΔZ_{298}° существенно меньше изменения ΔZ° с T .

Уравнение (VIII, 48) справедливо не только для образования вещества, но и для более сложных процессов (если оно справедливо для каждого реагента). Примеры подобных процессов приведены на рис. 216 (реакции дегидрирования этана и изомеризации бутана).

Хотя, как видно из рассмотренных примеров, уравнение (VIII, 48) может привести к достаточно надежным результатам, однако оно все же относится к приближенным зависимостям, так как величина ΔH всегда несколько меняется с изменением T . Это уравнение становится неточным, если в (VIII, 44) значение b невелико; если же $b \approx 0$, то это приводит к неудовлетворительным результатам, так как изменение ΔH° становится соизмеримым с изменением ΔZ° (примером подобного процесса является реакция $2\text{C}_2\text{H}_6 = n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$). Наоборот, если имеет место аддитивность теплоемкости, что приближенно соблюдается для конденсирован-

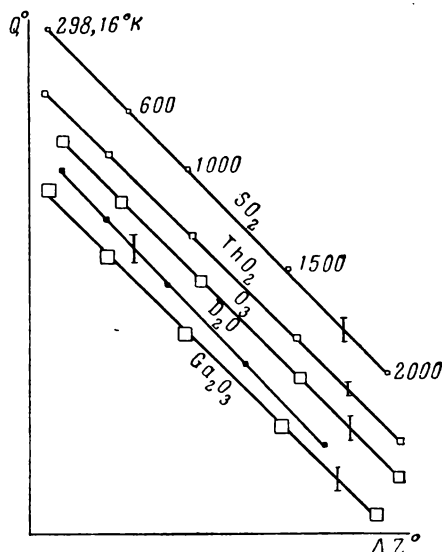


Рис. 215. Взаимосвязь между ΔZ° и $Q^\circ = T\Delta S^\circ$ (ккал/моль) для реакции образования некоторых окислов из простых веществ [184]

На каждой прямой точки отвечают пяти температурам (их значения нанесены на прямую для SO_2). Оси координат равномащтабны; масштаб отмечен вертикальным отрезком, соответствующим 2 ккал

¹ Величину Q° в первом приближении можно считать тепловым эффектом при образовании вещества в результате обратимого изотермического процесса; однако это не строго, так как величина Q° относится к стандартным условиям.

ных систем, то уравнение (VIII, 48) должно удовлетворяться с большей точностью¹. Последнее можно проиллюстрировать на примере синтеза карбида кремния, для которого величина ΔS° практически не зависит от температуры [183].

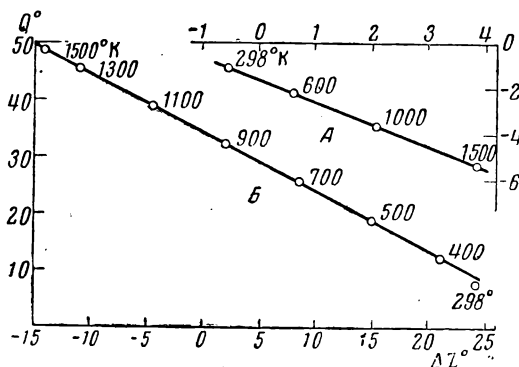


Рис. 216. Взаимосвязь между значениями ΔZ° и Q° (ккал/моль) для реакций

A — $n\text{-C}_4\text{H}_{10} = \text{изо-C}_4\text{H}_{10}$; B — $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ [70]

Если бы уравнение (VIII, 48) было абсолютно точным, то это означало бы не только безукоризненную (с учетом погрешности значений ΔS° и ΔZ°)

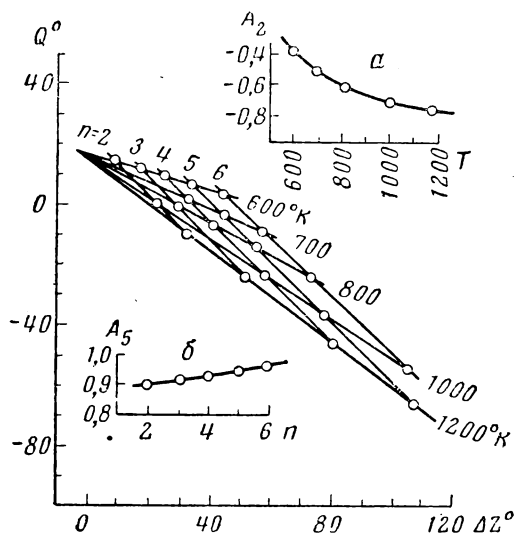


Рис. 217. Взаимосвязь между значениями ΔZ° и Q° (ккал/моль) при реакции образования некоторых n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ из простых веществ. Зависимости коэффициента A_2 от T (°K) (a) и коэффициента A_5 от n (б). [70]

укладку точек на $Q^\circ - \Delta Z^\circ$ -прямой, но и то, что точки, соответствующие значениям T , отстоящим друг от друга на равное число градусов, располагались бы на равных расстояниях. В этом случае, применив уравнение (VIII, 48) для нескольких сходных веществ, мы получили бы уравнение, совпадающее с (VIII, 48), но соответствующее соотношению (II, 1) (при соблюдении указанного условия — с равномерным расположением точек на прямой). Вследствие приближенности уравнения (VIII, 48) эта правильность несколько нарушается; поэтому, в частности, вместо одной точки получается скользящая точка пересечения соответствующих прямых. Однако не в очень широком интервале температур рассматриваемые уравнения можно считать достаточно точными, а соответ-

ствующие линии — пересекающимися практически в одной точке².

¹ Правда, необходимо учитывать, что в этом случае величина Q° будет сравнительно небольшой, поэтому сильнее скажется погрешность в значениях свойств реагентов.

² При строгом соблюдении условия (VIII, 43) переход от (VIII, 48) к уравнению $\Delta Z^\circ = A_2 \Delta H^\circ + B_2$ (IV, 41) дал бы расположение точек, соответствующее параллельным (наклонным) прямым для (II, 1) и вертикальным прямым для (V, 1). При приближенном соблюдении условия (VIII, 43) первые утрачивают параллельность, а вторые несколько отклоняются от вертикалей.

Рис. 217 иллюстрирует все сказанное выше на примере реакции образования *n*-алканов при различных температурах. Каждая крутая прямая соответствует одному веществу, т. е. иллюстрирует уравнение вида (V, 1). Каждая (проведенная через те же точки) пологая прямая соответствует одному значению температуры, т. е. иллюстрирует уравнение вида (II, 1). Первые (если исключить прямую для этана) при своем продолжении (влево вверх) пересекаются в одной точке; так как они почти параллельны (о чем косвенно можно судить по зависимости наклона изображенных прямых от числа атомов углерода, представленной в левом нижнем углу рис. 217), то точка пересечения будет расположена далеко за пределами рисунка. Вторые при своем продолжении также пересекаются в одной точке; здесь уже их наклон значительно больше меняется от одной прямой к другой (зависимость их наклона от температуры показана в правом верхнем углу рис. 217). Закономерное изменение наклона прямых на рис. 217 позволяет описать одним уравнением зависимость значений ΔZ° и T от числа атомов углерода и от температуры в данном гомологическом ряду.

На рассмотренном примере взаимоперехода (II, 1) \rightleftharpoons (V, 1) ясно видно, что в уравнениях и графиках, соответствующих различным методам сравнительного расчета, содержится не только требование аналогии (в частности, аналогии изменения G' и G'' с изменением T), но и условие определенного расположения точек на прямой (в частности, отвечающего заданному характеру изменения значений P). Только при соблюдении последнего условия возможен переход от одного метода сравнительного расчета к другому, в том числе и рассмотренный переход, связывающий крайние виды методов сравнительного расчета, в одном из которых изменение свойств вещества обусловлено только изменением его составных частей, а в другом — только изменением внешних условий.

Мы уже отмечали случаи, когда несколько прямых, характеризующих данный метод сравнительного расчета, сливаются в одну прямую (см. стр. 221, 222, 229). Известны случаи, когда прямые для различных веществ совпадают с прямыми для различных значений параметра условий. Так, уравнение

$$t_{3\text{-метилалканы}} \approx 0,993t_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} + 5,75 \quad (\text{VIII}, 49)$$

дает удовлетворительные результаты для $n = 7, 8$ и 9 вдоль различных изобар в широком интервале давлений [185].

О связи между различными методами сравнительного расчета см. также стр. 161, 164, 165, 235, 330 сл., 357.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Докт. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957.
2. Справочник химика. М.—Л., Госхимиздат, 1951—1952.
3. Ван Аркель. Химическая связь, ОНТИ, Госхимиздат, 1934, стр. 70.
4. J. N. Brønsted, K. Pedersen. Z. phys. Chem., 108, 185 (1924).
5. J. K. Partington. Advanced treatise on physical chemistry, vol. III, The properties of solids, 1952.
6. И. И. Заславский. Ж. общ. химии, 10, 369 (1940).
- 6a. D. E. Holcomb, G. G. Brown. Ind. Eng. Chem., 34, 590 (1942).
7. Selected values of chemical and thermodynamical properties, by F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Levine, J. Jaffe. Circ. Natl. Bur. Stand., 500, 1952.
8. Термические константы неорганических веществ. Составили: Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. Н. Анваер. М., Изд-во АН СССР, 1949.
9. Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 32, 1715 (1958).
10. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев. Докл. АН СССР, 118, 1134 (1958).
11. E. Gelles, K. S. Pitzer. J. Am. Chem. Soc., 75, 5250 (1953).
12. C. E. Decker, A. G. Meister, F. F. Cleveland. J. Chem. Phys., 19, 784 (1951).

13. R. H. Valentine, G. E. Brodale, W. F. Giauque. *J. Phys. Chem.*, **66**, 392 (1962).
14. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, В. А. Наумов. *Ж. физ. химии*, **31**, 461 (1957).
15. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев. *Ж. физ. химии*, **31**, 648 (1957).
16. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, В. А. Наумов. *Ж. физ. химии*, **31**, 1871 (1957).
17. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, В. А. Наумов. *Ж. физ. химии*, **32**, 58 (1958).
18. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов. *Кристаллография*, **2**, 475 (1957).
19. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов, Н. Г. Рамбиди. *Ж. физ. химии*, **30**, 155 (1956).
20. П. А. Акишин, Л. В. Волков, В. П. Спиридонов. *Докл. АН СССР*, **101**, 77 (1955).
21. Т. Коттрелл. *Прочность химических связей*. М., ИЛ, 1956.
22. М. Х. Карапетьянц, Лин Тин-чин. *Ж. структ. химии*, **1**, 277 (1960).
23. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов. *Ж. физ. химии*, **32**, 1682 (1958).
24. R. G. Luce, J. W. Triskchka. *J. Chem. Phys.*, **21**, 105 (1953).
25. A. Honig, M. Mandel, M. L. Stitch, C. H. Townes. *Phys. Rev.*, **96**, 629 (1954).
26. H. Lew, D. Morris, F. E. Geiger, J. T. Eisinger. *Canad. J. Phys.*, **36**, 171 (1958).
27. М. Х. Карапетьянц. *Ж. структ. химии*, **1**, 399 (1960).
28. G. L. Vidole. *J. Phys. Chem.*, **64**, 314 (1960).
29. М. Дяткина. *Ж. физ. химии*, **20**, 4 (1946).
30. К. С. Краснов, А. И. Максимов. *Оптика и спектроскопия*, **8**, 403 (1960).
31. M. F. C. Ladd, W. H. Lee. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 163 (1961).
32. В. П. Спиридонов, В. М. Татевский. *Вестник МГУ, химия*, **№ 1**, 30 (1964).
33. В. М. Татевский. *Ж. физ. химии*, **36**, 1275 (1962).
34. G. S. Venso. *J. Chem. Phys.*, **35**, 2113 (1961).
35. A. Kutzelnig. *Monatsh. f. Chem.*, **89**, 459 (1958).
36. K. Watanabe. *J. Chem. Phys.*, **26**, 542 (1957).
37. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, **28**, 1136 (1954).
38. Yamashita. *Rept. Inst. Sci. Technol. Univ. Tokyo*, **4**, 269 (1950).
39. Чжан Ю-мин. Автореф. канд. дисс., М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1962.
40. С. И. Дракин, Чжан Ю-мин. *Ж. физ. химии*, **38**, 2800 (1964).
41. Л. Н. Ербанова, С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, **38**, 2670 (1964).
42. Л. Н. Ербанова. Канд. диссерт., М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964.
43. Л. Н. Ербанова, С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии* (в печати).
44. Е. А. Укше, Н. Г. Букун. *Усп. химии*, **30**, 243 (1961).
45. Н. Е. Хомутов. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **38**, 87 (1962).
46. Н. Е. Хомутов. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **38**, 93 (1962).
47. В. Н. Кондратьев, Н. Д. Соколов. *Ж. физ. химии*, **29**, 1265 (1955).
48. Н. Е. Хомутов. *Ж. физ. химии*, **34**, 380 (1960).
49. Н. Е. Хомутов. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **26**, 206 (1959).
50. Н. Е. Хомутов. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 13, секция теоретической и прикладной электрохимии, М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 8.
51. Н. Е. Хомутов, В. В. Цодиков. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **32**, 109 (1961).
52. А. А. Испирикан, А. В. Киселев, Б. А. Фролов. *Ж. физ. химии*, **33**, 389 (1959).
53. F. Ephraim, E. Michel. *Helv. chim. Acta*, **2**, 266 (1919).
54. Н. А. Измайлов, Т. В. Можарова. *Ж. физ. химии*, **34**, 1543 (1960).
55. Н. А. Измайлов, Т. В. Можарова. *Ж. физ. химии*, **34**, 1709 (1960).
56. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак. *Ж. физ. химии*, **36**, 757 (1962).
57. R. M. Izat, W. C. Ferneliuss, C. G. Naas, B. P. Block. *J. phys. Chem.*, **59**, 170 (1955).
58. T. E. Brackett, E. V. Brackett. *J. Phys. Chem.*, **66**, 1542 (1962).
59. В. П. Васильев, В. Н. Васильева. *Изв. вузов, химия и химич. технol.*, **6**, 693 (1963).
60. R. Perret. В сб.: *Thermodynamics. Intern. Union of Pure and Applied Chemistry. Sect. of Phys. Chem. Commission on Thermod.* London, 1961, p. 101.
61. L. Brever, G. R. Somaajulu, E. Brackett. *Chem. Rev.* (в печати); цит. по *J. Phys. Chem.*, **66**, 1542 (1962).
62. Е. А. Каневский. *Ж. физ. химии*, **25**, 1092 (1951).
63. В. А. Киреев. *Ж. физ. химии*, **22**, 847 (1948).
64. Н. Н. Дрозин. *Ж. физ. химии*, **29**, 288 (1955).
65. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский. *Ж. физ. химии*, **22**, 1271 (1956).

66. Г. Улих. Химическая термодинамика. М., Госхимтехиздат, 1933.
- 66a. R. Lautié. Bull. Soc. chim. France, 3, 2337 (1936).
67. В. М. Татевский. Докл. АН СССР, 101, 901 (1955).
68. G. R. Somaajulu. J. Chem. Phys., 28, 822 (1958).
69. А. В. Савицкий. Докл. АН СССР, 87, 631 (1952).
70. Selected values of physical and thermodynamical properties of hydrocarbons and related compounds, by F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, C. C. Pimentel. Pittsburg, Carnegie Press, 1953.
71. Selected values of properties of hydrocarbons, by F. D. Rossini, K. S. Pitzer, W. J. Taylor, J. P. Ebert, J. E. Kilpatric, C. R. Beckett, M. C. Williams, H. C. Werner. Circ. of the Natl. Bur. Stand., Circ. 461, Washington, 1947.
72. Handbook of Chemistry and Physics, ed. C. D. Hodgman, 33 ed., 1951.
73. К. С. Краснов. Ж. общ. химии, 30, 3844 (1960).
74. К. С. Краснов. Ж. неорг. химии, 5, 1658 (1960).
75. К. С. Краснов. Изв. вузов, химия и химич. технол., 4, 38 (1961).
76. К. С. Краснов. Радиохимия, 2, 668 (1960).
77. М. Х. Карапетьянц, Лин Тин-чин. Acta Sci. Natur. Univ. Szechun., N 2, 105 (1958).
78. П. Г. Маслов. Докт. дисс., М., МГПИ им. В. И. Ленина, 1953.
79. А. Пасынский. Ж. физ. химии, 11, 606 (1938).
80. W. Biltz. Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig, 1934.
81. J. P. Taegap, A. D. Walsh. J. Chem. Phys., 19, 1070 (1951).
82. Е. Н. Гапон. Докл. АН СССР, 58, 823 (1947).
83. Н. С. Спиро. Труды Всес. научно-исслед. ин-та галургии, 21, 262 (1949).
84. Ю. М. Голутвин. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 11, 32 (1947).
85. В. В. Фомин. Ж. физ. химии, 28, 1896 (1954).
86. W. Biltz, A. Sapper. Z. anorg. allg. Chem., 203, 277 (1932).
87. Lee Fang-hsui. J. Chinese Chem. Soc., 11, 155 (1944).
88. Lee Fang-hsui. J. Chinese Chem. Soc., 11, 166 (1944).
89. К. С. Краснов. Ж. структ. химии, 2, 200 (1961).
90. А. Г. Бергман. Изв. сектора физ.-хим. анализа, 19, 113 (1949).
91. F. Paneth, E. Rabinowitsch. Ber., 58, 1133 (1925).
92. В. М. Татевский, В. П. Спиридонов, П. А. Акишин. Докл. АН СССР, 138, 621 (1961).
93. В. А. Коряжкин, В. М. Татевский. Вестник МГУ, химия, № 1, 21 (1962).
94. П. А. Акишин, В. А. Наумов. Ж. структ. химии, 2, 3 (1961).
95. S. C. Bevan, D. F. C. Morris. J. Chem. Soc., 1960, 516.
96. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. Состав масляных фракций нефти и их анализ. М., ИЛ, 1954, стр. 186—187.
97. J. Smittenberg, D. Mulder. Rec. trav. chim., 67, 813 (1948).
98. J. Smittenberg, D. Mulder. Rec. trav. chim., 67, 826 (1948).
99. H. J. Hubert, G. R. Schultzer. Z. Elektrochem., 61, 1261 (1957).
100. J. M. H. Fortuin. Rec. trav. chim., 77, 5 (1958).
101. S. S. Kurtz, A. L. Ward. J. Franklin Inst., 222, 563 (1936).
102. S. S. Kurtz, A. L. Ward. J. Franklin Inst., 224, 697 (1937).
103. W. Gordy. J. Chem. Phys., 9, 204 (1941).
- 103a. W. Gordy, S. T. Stanford. J. Chem. Phys., 8, 170 (1940).
104. М. М. Хрущов, М. А. Бабичев. Докл. АН СССР, 88, 445 (1953).
105. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Изд. 9. М., Госхимиздат, 1952.
106. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. Л., Госхимиздат, 1955.
107. Ю. В. Ходаков. Элементы электростатической химии. М., Госхимтехиздат, 1934.
108. J. E. F. Joliet. Compt. rend., 234, 428 (1952).
109. О. А. Осипов. Докл. АН СССР, 102, 1171 (1955).
110. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров, Е. И. Вайль. Докл. АН СССР, 74, 91 (1950).
111. A. Voet. Trans. Faraday Soc., 32, 1301 (1936).
112. D. Meyerstein, A. Treinin. J. Phys. Chem., 66, 446 (1962).
113. С. С. Баданов. Кристаллография, 1, 140 (1956).
114. A. A. Schaerer, G. G. Baylé, W. M. Mazee. Rec. trav. chim., 75, 513 (1956).
115. E. Shimazaki, K. Niwa. Z. anorg. allg. Chem., 314, 21 (1962).
116. T. Wentink. J. Chem. Phys., 30, 105 (1959).
117. Н. Д. Соколов. Докл. АН СССР, 60, 825 (1948).
118. Н. Д. Соколов. Труды Всес. совещ. по катализу. Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 62.
119. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, 1931—1933.

120. Л. С. Зайцева. Автореф. канд. дисс., М., МАИ им. С. Орджоникидзе, 1956.
121. А. С. Свердлин, И. Н. Годнев. *Ж. физ. химии*, 27, 1580 (1953).
122. N. Koizumi, T. Hanai. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 33, 14 (1955).
123. П. Бриджмен. *Физика высоких давлений*. М.—Л., ОНТИ, 1935.
124. Z. Šeha, R. Holub. *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 24, 1741 (1959).
125. C. E. Rehberg, M. B. Dixon, C. H. Fischer. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2966 (1947).
126. E. P. Irapu. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2106 (1938).
127. E. P. Irapu. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1734 (1939).
128. A. K. Mukherjee. *J. Indian Chem. Soc.*, 26, 493 (1949).
129. М. Х. Карапетьянц. *Химия и технол. топлива*, № 9, 21 (1956).
130. М. Е. Дяткина. *Ж. физ. химии*, 28, 377 (1954).
131. H. Zeise. *Thermodynamic*, B. III, 1 H. Leipzig, 1954.
132. A. I. Johnson, Huang Chen-jung, Kwei Ti-kang. *Canad. J. Technol.*, 32, 127 (1954).
133. С. И. Скляренко, Б. А. Сахаров. *Ж. физ. химии*, 21, 97 (1947).
134. М. Х. Карапетьянц. Теплоты испарения низших углеводородов $C_1—C_4$.— В кн.: *Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов*, вып. 4. Под ред. М. Д. Тиличеева. М., Гостоптехиздат, 1952, гл. XII.
135. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Теплоты испарения углеводородов $C_5—C_8$.— В кн.: *Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов*, вып. 5. Под ред. М. Д. Тиличеева. М., Гостоптехиздат, 1954, гл. XVI.
136. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова. *Ж. физ. химии*, 21, 707 (1947).
137. Ю. М. Голутвин. *Ж. физ. химии*, 30, 2607 (1956).
138. C. C. Monrad. *Ind. Eng. Chem.*, 21, 139 (1929).
139. Справочник по разделению газовых смесей. М., Госхимиздат, 1953.
140. М. Х. Карапетьянц. *Хим. промышл.*, № 10, 306 (1952).
141. G. Calingaert, D. S. Davis. *Ind. Eng. Chem.*, 17, 1287 (1925).
142. Физические методы органической химии, т. II. Под ред. А. Вайсбергера, М., ИЛ, 1952, гл. XIX.
143. G. Calingaert, H. A. Beattie, H. R. Neal. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2755 (1939).
144. R. V. Culver, C. J. Hamdorf. *J. Appl. Phys.*, 5, 383 (1955).
145. R. R. Dreisbach. *Tables of vapor Pressure-Temperature Data for Organic Compounds*, 2 ed., The Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1946.
146. A. A. Ashwort. *J. Inst. Petrol. Techn.*, 10, 787 (1924).
147. A. R. Carr, W. D. Murphy. *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 116 (1929).
148. F. T. Riley, K. C. Bailey. *Proc. Roy. Soc. Irish Acad.*, B38, 450 (1929).
149. В. А. Киреев. *Ж. прикл. химии*, 7, 1 (1934).
150. В. А. Киреев. Физико-химические основы процесса рекуперации летучих растворителей, гл. II.— В кн.: Л. Пиатти. Рекуперация летучих растворителей. М., Госхимиздат, 1934.
151. W. De Sorbo. *J. Chem. Phys.*, 21, 876 (1953).
152. K. K. Kelley. Contribution to the data on theoretical metallurgy. XI. Entropies of inorganic substances. Revision (1948) of data and methods of calculation, U. S. Bur. Mines Bull., 477. Washington, 1950.
153. N. Pearlman, P. H. Keesom. *Phys. Revs.*, 88, 398 (1952).
154. R. W. Hill, D. H. Parkinson. *Phil. Mag.*, 43, 309 (1952).
155. S. Cristescu, F. Simon. *Z. phys. Chem.*, 25B, 273 (1954).
156. M. Horowitz, A. A. Silvidi, S. F. Malaker, J. C. Daunt. *Phys. Rev.*, 88, 1182 (1952).
157. E. R. Lippincott, M. C. Tobin. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4141 (1953).
158. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, 32, 1763 (1958).
159. S. S. Mitra, D. N. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, 22, 1775 (1954).
160. М. Х. Карапетьянц. Научн. докл. Высш. школы, № 1, 12 (1958).
161. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М.—Л., Госэнергоиздат, 1952.
162. М. Х. Карапетьянц. *Химическая термодинамика*. Изд. 2. М., Госхимиздат, 1953.
163. М. Х. Карапетьянц, Тянь Ан-минь. *Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan.*, N 2, 47 (1959).
164. Тянь Ан-минь, М. Х. Карапетьянц. *Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan.*, N 2, 59 (1959).
165. Г. Д. Гальперн, Л. А. Коновалов, М. М. Кусаков. Труды Ин-та нефти АН СССР, 1, вып. 2, 223 (1955).
166. П. И. Проценко, Н. П. Поповская. *Ж. общ. химии*, 24, 2119 (1954).
167. И. М. Роднянский, И. С. Галинкер. Докл. АН СССР, 105, 115 (1955).

168. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 1104 (1956).
169. М. Х. Карапетьянц. Стекло и керамика, № 1, 22 (1958).
170. В. Т. Славянский. Ж. физ. химии, 27, 1776 (1953).
171. В. Т. Славянский. Труды Совещ. по строению стекла. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 251.
172. Ю. И. Шиманский, С. Д. Равикович. Ж. физ. химии, 29, 48 (1955).
173. Ф. П. Довженко. Канд. дисс., Одесса, 1955; Ж. физ. химии, 30, 2596 (1956).
174. М. М. Скорняков, А. Я. Кузнецов, К. С. Евстропьев. Ж. физ. химии, 15, 116 (1941).
175. В. Т. Славянский. Ж. физ. химии, 26, 1721 (1952).
176. А. Я. Дейч, А. Б. Вязовская. Ж. физ. химии, 38, 980 (1961).
177. А. С. Коновалов, К. С. Евстропьев. Ж. физ. химии, 15, 109 (1941).
178. М. М. Скорняков. В сб.: Физико-химические свойства тройной системы окись натрия — окись свинца — кремнезем. Под ред. акад. Н. В. Гребенщикова. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 36.
179. Preston. J. Soc. Glass Technol., 32, 45 (1934).
180. Babcock. J. Am. Ceramic Soc., 17, 239 (1934).
181. Z. Seha. Collect. Czechosl. Chem. Communic., 25, 1688 (1960).
182. М. Х. Карапетьянц, А. И. Воробьева. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 48, 5 (1965).
183. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 1420 (1956).
184. G. P. Coughlin. Contribution to the data on theoretical metallurgy. XII. Heat and Free energies of formation of inorganic oxides. Bur. of Mines Bull. 542. Washington, 1954.
185. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 23, 3 (1956).

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА. I

В этой главе остановимся подробнее не нескольких примерах применения методов сравнительного расчета, ограничиваясь лишь тремя из них. Первый метод рассмотрим на примере энергии кристаллической решетки, второй — на примере изобарных потенциалов и тепловых эффектов химических реакций, третий — на примере температурной зависимости теплот образования.

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Энергия решетки U является одной из фундаментальных характеристик кристаллического вещества. Она связана с рядом других важнейших свойств и имеет большое значение при изучении геохимических процессов. Для ее вычисления был предложен ряд методов (их обзор можно найти в статьях [1] и [2]) и в том числе метод сравнительного расчета, которому соответствует приближенное уравнение (I,57)

$$U_{II} = A_1 U_I + B_1. \quad (IX,1)$$

Значения U , входящие в (IX, 1), вычислялись по уравнению

$$U = \Sigma(\Delta H_{298}^\circ)_i - \Delta H_{298}^\circ, \quad (IX,2)$$

где $(\Delta H_{298}^\circ)_i$ и ΔH_{298}° — стандартные теплоты образования соответствующих газообразных ионов и химического соединения¹. Для единообразия все тепловые эффекты были заимствованы из одного источника — сводки [3].

Расчет по этому уравнению был произведен для различных соединений элементов первой — восьмой групп периодической системы [1, 2]. В табл. 30 результаты вычисления энергии решетки по уравнению (IX, 1)

¹ Так как правая часть уравнения (IX, 2) включает в себя работу против внешнего давления, то она равна изменению энтальпии, а не внутренней энергии (в процессе распада кристаллов на газообразные ионы). Внутренняя энергия отличается от энтальпии на величину nRT (или при 25° С приблизительно на 0,6 ккал), где n — число ионов в соединении. Здесь мы придерживались общепринятого в настоящее время приема расчета, т. е. пользовались уравнением (IX, 2). Следует, впрочем, отметить, что расхождения в значениях ΔU и ΔH почти для всех соединений находятся в пределах погрешности применяемых методов расчета и возможных источников ошибок. То же, по-видимому, можно сказать и о различии в значениях величины U_0 и вычисляемой по (IX, 2) величины U_{298} ; так, например, для NaCl $U_0 \approx 185$, в то время как $U_{298} \approx 186$. В связи с этим отметим, что общепринятая рекомендация значений U с погрешностью 0,1 ккал является малообоснованной.

(см. последний столбец) для галогенидов, сульфидов, гидроокисей и гидридов щелочных металлов сопоставлены с результатами расчета по различным методам. Во втором и третьем столбцах приведены величины, найденные [4] по уравнению Борна, в четвертом [5] — величины, найденные по уравнению Борна — Майера. Пятый и шестой столбцы содержат значения U , вычисленные [6, 7] по уравнению Борна — Майера с более точной оценкой ван-дер-ваальсовских сил. В седьмом столбце помещены средние значения из вычисленных А. Ф. Капустинским [8] по его первому уравнению и С. А. Барковым [9] по этому же уравнению на основании данных сводки [11] (оба ряда величин, за исключением LiF и LiI , практически совпадают). В восьмом столбце указаны средние из результатов расчета по уточненному уравнению Капустинского, осуществленного им [10] и Барковым (оба ряда величин, за исключением RbF и RbCl , практически совпадают). В девятом столбце приведены величины, найденные Барковым [9] по данным, приведенным в сводке [11], в десятом — результаты расчета по уравнению Капустинского с «кристаллохимическими электроотрицательностями» [12], в одиннадцатом — приведены величины, рекомендованные К. П. Мищенко [13].

В двенадцатом столбце собраны результаты вычислений по уравнению (IX, 2). Для всех фторидов эти величины не соответствуют результатам расчета по другим данным. Это, по-видимому, объясняется тем, что теплота образования газообразного иона фтора ($-79,5$ ккал), включенная в сводку [3], несколько преуменьшена¹. Поэтому для определения U фторидов мы воспользовались приближенным уравнением (II, 38)

$$U = A_2\Delta H + B_2, \quad (\text{IX}, 3)$$

являющимся частным примером второго метода сравнительного расчета.

Возможность применения этого уравнения подтверждается на примере рассматриваемых соединений рис. 218. Отсутствующие в литературе значения ΔH для AuF , CuF и TlF были определены по графику $\Delta H_{\text{MeX}} - \Delta H_{\text{KX}}$. Для проверки достоверности найденных таким образом значений U_{MeX} по уравнению (IX, 2) была вычислена величина ΔH_{F^-} ; она оказалась равной примерно -68 ккал/г-ион. Это значение несколько отличается от принятого в обзоре [14], но лежит в пределах ошибок суммарного значения половины энергии диссоциации и электронного сродства, рекомендуемых в различных работах, в том числе и в исследованиях последних лет [17]. Для 10 фторидов среднее отклонение от принятой величины ΔH_{F^-} равно $0,8$ ккал. Даже если учесть приближенность экстраполяции, обусловленную возможным выпадением фторидов, дальностью расположения точек для MeF (рис. 218) и некоторую неточность значений теплот образования фторидов [3], все же значение $\Delta H \approx -68$ ккал, по-видимому, не содержит ошибки, превышающей $1-2$ ккал (см. также ниже). Поэтому для всех фторидов расчет U произведен по найденному значению ΔH_{F^-} . Отсутствующие в литературе величины ΔH для BeF_2 , ZnF_2 , HgF_2 и CuF_2 были определены по графику $\Delta H_{\text{MeX}_2} - \Delta H_{\text{CaX}_2}$. Найденные по этим данным приближенные значения U_{MeF_2} в пределах 1% совпали со значениями U_{MeF_2} , которые были определены по графику $U_{\text{MeX}_2} - \Delta H_{\text{MeX}_2}$.

Значения U_{MeF} и U_{MeF_2} помещены в табл. 30—33 (соответственно столбцы 13, 7, 8 и 10). Вместе с энергиями решетки, вычисленными по

¹ Обращают на себя внимание и значительные расхождения в величинах U для сульфидов; это обусловлено прежде всего тем, что по работе [3] $\Delta H_{\text{S}^{2-}} = 125,2$, в то время как найденное по [11] $\Delta H_{\text{S}^{2-}} = 146$. В связи с этим подчеркнем, что значения U для сульфидов, гидроокисей и гидридов, найденные по уравнению (IX, 2) на основании значений ΔH_{298} для S^{2-} , г; OH^- , г и H^- , г, вероятно, являются недостаточно точными.

Значения энергии кристаллической решетки U (ккал/моль) галогенидов, сульфидов, гид

Вещество	[4]	[4a]	[5]	[6]	[7]	[8, 9]
1	2	3	4	5	6	7
LiF	—	—	240,1	243,0	243,6	242
NaF	222	226	213,4	216,1	215,4	221,6
KF	191	195	189,7	193,5	192,5	192,4
RbF	163	177	181,6	186,0	183,0	181,5
CsF	170	175	173,7	—	175,7	171,8
LiCl	—	—	199,2	201,9	200,2	197,5
NaCl	189	179	183,1	186,5	183,5	183,5
KCl	164	161	165,4	168,9	167,9	162,5
RbCl	156	156	160,7	164,7	162,0	155,1
CsCl	146	142	152,2	—	153,1	148,0
LiBr	—	—	188,3	192,0	189,5	186,8
NaBr	172	172	174,6	178,3	175,5	174,1
KBr	156	156	159,3	163,4	161,3	155,6
RbBr	149	150	153,5	158,6	156,1	148,4
CsBr	139	138	146,3	—	149,6	141,8
LiJ	—	—	174,1	178,7	176,1	173
NaJ	158	163	163,9	168,9	164,3	161,0
KJ	145	148	150,8	154,6	152,4	145,0
RbJ	140	143	145,3	150,3	148,0	138,7
CsJ	131	132	139,1	—	142,5	133,0
Li ₂ S	—	—	—	—	—	609,5 ^{1*}
Na ₂ S	—	—	—	—	—	564,7 ^{1*}
K ₂ S	—	—	—	—	—	500,3 ^{1*}
Rb ₂ S	—	—	—	—	—	475,5 ^{1*}
Cs ₂ S	—	—	—	—	—	453,1 ^{1*}
LiOH	205	—	—	—	—	—
NaOH	176	—	—	—	—	—
KOH	153	—	—	—	—	—
RbOH	147	—	—	—	—	—
CsOH	136	—	—	—	—	—
LiH	—	—	—	—	—	—
NaH	—	—	—	—	—	—
KH	—	—	—	—	—	—
RbH	—	—	—	—	—	—
CsH	—	—	—	—	—	—

^{1*} Заимствовано из работы [8].

^{2*} Заимствовано из работы [9].

^{3*} Вычислено по данным, приведенным в сводке [11].

роокисей и гидридов металлов основной подгруппы первой группы периодической системы [1]

[9, 10]	[9]**	[12]	[13]	[3]	[1] **	[1] **	[1] **	Принятое значение
8	9	10	11	12	13	14	15	16
227,7	242,5	240,3	238,9	229,7	239	234,5	233,5	239
241,5	245,0	243,2	243,8	202,5	214	212,5	212,5	214
188,2	189,1	190,5	189,2	177,9	190	—	190	190
180	183,2	182,2	180,6	170,1	182	182	182,5	182
170,4	175,0	171,6	171,6	159,9	170	172	172,5	172
192,2	199,0	207,4	192,1	202,3	—	202,5	—	202,5
180,2	182,7	182,2	179,2	185,2	—	186	—	186
162,8	164,3	161,3	163,1	169,0	—	—	—	169
157	160,3	153,8	157,7	162,9	—	163	—	163
149,4	154,9	144,0	147,7	155,3	—	155,5	—	155
183,2	185,4	201,6	181,9	191,3	—	191,5	192	191,5
172,4	170,5	182,2	170,5	176,7	—	176,5	177	176,5
156,3	153,4	156,3	156,6	161,5	—	—	161,5	161,5
149,8	150,5	142,1	151,3	156,0	—	156	156,5	156
143,9	145,7	139,2	142,3	149,1	—	149	149,5	149
170,4	175,3	190,4	169,5	177,4	—	176,5	177,5	177
161,0	161,6	166,4	159,6	164,7	—	163,5	164	164
146,8	146,8	146,4	147,8	151,2	—	—	152	151,5
141,1	144,3	139,2	143,0	146,6	—	146,5	146	146
135,2	140,5	130,0	134,9	141,1	—	141	141,5	141
—	—	574,2	—	—	—	546	548	547
553,1 ^{2*}	526,5	512,0	—	506,4	—	507	506	506
498,2 ^{2*}	509,3	462,1	—	471,4	—	465	461	463
476,5 ^{2*}	466,5	444,0	—	445,0	—	447	445	446
456,6 ^{2*}	452,3	400,5	—	426,5	—	424	426	425
—	—	—	—	202,3	—	202	199	201
—	—	—	—	171,0	—	170	174,5	172
—	—	—	205	150,3	—	148,5	150,5	149,5
—	—	—	182	140,8	—	142	141,5	141,5
—	—	—	—	132,1	—	134,5	130,5	133,5
—	—	216,1	—	219,5	—	220,5	219,5	220
—	—	190,4	—	193,8	—	194,5	195,5	195
—	—	169,0	—	170,7	—	171,5	170,5	171
—	—	161,3	—	—	—	163,5	161,5	162,5
—	—	151,3	—	—	—	154	150	152

** Найдено по графику $U - \Delta H$.** Найдено по графику $U_i - U_{KX}$ (рис. 219).** Найдено по графику $U_i - U_{MeCl}$ (рис. 220).

Таблица 31

Значения энергии кристаллической решетки U (ккал/моль) галогенидов, сульфидов, гидроокисей и гидридов металлов побочной подгруппы первой группы периодической системы, аммония и таллия [1]

Вещество	[9, 10]	[9] *	[12]	[13]	[3]	По рисункам			Принятые значения
						218	219	220	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CuF	—	—	272,2	—	—	243	243,5	242	243
AgF	200,7	225,8	249,6	—	216,3	226	225,5	225,5	225,5
AuF	—	—	—	—	—	247,5	247,5	247,5	247,5
NH ₄ F	—	—	—	—	182,1	193	192,5	193	192
TlF	—	—	—	—	—	188	187,5	188	188
CuCl	—	—	237,2	—	234,7	—	234,5	234,5	234,5
AgCl	172,4	212,7	216,1	205	217,3	—	217,5	217,5	217,5
AuCl	—	—	—	—	246,7	—	246,5	246,5	246,5
NH ₄ Cl	—	—	—	161,5	167,0	—	167,5	167,5	167,5
TlCl	—	—	—	170	176,3	—	176	176,5	176
CuBr	—	—	231,0	—	231,0	—	231,5	231,5	231,5
AgBr	165,1	205,6	210,3	—	213,7	—	214	214,5	214
AuBr	—	—	—	—	245,7	—	246	246	246
NH ₄ Br	—	—	—	154,0	159,3	—	159,5	159,5	159,5
TlBr	—	—	—	—	171,5	—	171,5	172	171,5
CuJ	—	—	219,1	—	226,8	—	226,5	226	226,5
AgJ	154,6; 156,4	205,3	198,8	199	210,0	—	210,5	209	209
AuJ	—	—	—	—	245,8	—	245,5	245,5	245,5
NH ₄ J	—	—	—	145,5	148,1	—	148	148,5	148
TlJ	—	—	—	—	165,1	—	165,5	164,5	165
Cu ₂ S	—	—	640,8	—	665,8	—	—	666	666
Ag ₂ S	—	638,3	591,7	—	623,4	—	—	623	623
Au ₂ S	—	—	—	—	—	—	—	695	695
(NH ₄) ₂ S	—	—	—	—	—	—	472	480	480
Tl ₂ S	—	—	—	—	517,2	—	—	518	518
CuOH	—	—	—	—	—	—	240,5	237,5	238,5
AgOH	—	—	—	—	—	—	219,5	218,5	219
AuOH	—	—	—	—	—	—	247	247	247
TlOH	—	—	—	—	—	—	168,5	169,5	(168)
CuH	—	—	246,5	—	—	—	241,5	239,5	238
AgH	—	—	225	—	—	—	223	222	222,5
AuH	—	—	—	—	—	—	247	247	247
TlH	—	—	—	—	—	—	178	(178,5)	(178)

* Вычислено по данным, приведенным в сводке [11].

Значения энергии кристаллической решетки U (ккал/моль) галогенидов, сульфидов, гидроокисей и гидридов металлов основной подгруппы второй группы периодической системы [1]

Вещество	[8, 9]	[9, 10]	[9] *	[12]	[13]	[3]	По $\Delta H_{F-} = -68$	По рисункам		Принятые значения
								221	222	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
BeF ₂	—	—	—	816,1	—	—	816	828	823	820
MgF ₂	727,9	683,1	691,2	699,4	—	666,3	689	690	684	685
CaF ₂	642,7	616,9	621,2	619,5	—	594,7	618	—	614	616
SrF ₂	590,8	574,8	582,0	584,8	—	559,0	582	582	581	582
BaF ₂	556,5	546,3	546,5	551,1	—	523,6	547	553	552	552
BeCl ₂	714,2	672,8	790,6	729,6	—	720,1	—	719	—	720
MgCl ₂	593,0	576,7	591,3	621,4	597	598,6	—	599	—	599
CaCl ₂	535,2	528,2	532,2	544,5	513	536,8	—	—	—	537
SrCl ₂	498,7	496,8	501,5	512,0	—	509,1	—	507	—	508
BaCl ₂	474,0	475,2	474,4	480,5	452	484,6	—	482	—	483
BeBr ₂	667,8	636,8	724,8	714,4	—	692,2	—	687	692	690
MgBr ₂	560,6	549,7	560,7	605,5	567	574,9	—	575	576	575
CaBr ₂	508,6	505,4	502,6	531,4	484	514,1	—	—	515	514
SrBr ₂	475,5	476,5	473,4	489,3	—	487,2	—	485	489	487
BaBr ₂	453,1	456,6	448,4	468,2	—	465,6	—	462	465	464
BeJ ₂	604,7	586,3	733,4	664,5	—	664,6	—	658	657	658
MgJ ₂	515,4	511,3	540,8	578,0	540	547,4	—	548	546	547
CaJ ₂	471,2	472,6	486,1	505,6	459	490,8	—	—	491	491
SrJ ₂	442,6	447,2	455,7	474,3	—	462,8	—	463	461	462
BaJ ₂	423,1	429,6	429,8	444,0	—	439,3	—	441	443	442
BeS	—	—	—	933,1	—	895,2	—	895	903	900
MgS	812,7	786,9	788,2	808,0	—	770,0	—	768	764	766
CaS	731,4	719,4	723,0	722,0	—	703,3	—	696	694	695
SrS	680,4	675,8	684,7	662,5	—	660,4	—	659	661	660
BaS	646,1	645,9	648,3	648,0	—	626,9	—	628	632	630
Be(OH) ₂	—	—	—	—	—	780,4	—	781	781	781
Mg(OH) ₂	—	—	—	—	—	630,1	—	618	621	620
Ca(OH) ₂	—	—	—	—	—	546,4	—	539	540	540
Sr(OH) ₂	—	—	—	—	—	504,2	—	503	504	504
Ba(OH) ₂	—	—	—	—	—	470,9	—	473	472	472
BeH ₂	—	—	—	752,7	—	—	—	810	814	812
MgH ₂	—	—	—	640,8	—	—	—	654	655	654
CaH ₂	—	—	—	564,5	—	576,6	—	576	575	576
SrH ₂	—	—	—	531,4	—	537,8	—	538	538	538
BaH ₂	—	—	—	499,3	—	504,7	—	507	506	506

* Вычислено по данным, приведенным в сводке [11].

Значения энергии кристаллической решетки U (ккал/моль) галогенидов, сульфидов, гидроокисей и гидридов металлов побочной подгруппы второй группы периодической системы и двухвалентной меди [1]

Вещество	[8]	[8, 9]	[9, 10]	[9]*	[12]	[15,16]	[13]	[3]	По $\Delta H_F = -68$	По рисункам		Принятые значения
										228	229	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ZnF ₂ ¹	711,1	—	—	—	722,0	690	—	—	707	707	704	705
CdF ₂ ¹	650,2	—	623,1	—	648,0	638	—	633,0	656	655	653	654
HgF ₂	—	—	—	—	—	646	—	—	660	659	658	659
CuF ₂	—	—	—	—	691,2	701	—	698,0	721	721	717	719
ZnCl ₂ ¹	581,8	—	570 ^{2*}	—	640,8	630	676	647,7	—	648	649	648
CdCl ₂	570,7	540,8	533,0	595,4	571,2	584	635	603,5	—	604	605	604
HgCl ₂	—	—	519 ^{2*}	—	—	608	—	628,0	—	629	629	629
CuCl ₂	—	—	570 ^{2*}	—	612,5	647	—	662,7	—	663	665	664
ZnBr ₂	—	—	540 ^{2*}	—	626,6	616	—	632,5	—	631	633	632
CdBr ₂	—	513,6	509,4	577,0	557,8	573	617	591,7	—	590	592	591
HgBr ₂	—	—	496 ^{2*}	—	—	599	—	619,5	—	621	622	621
CuBr ₂	—	—	542 ^{2*}	—	598,6	625	—	652,7 ^{3*}	—	647	649	648
ZnJ ₂	—	—	505 ^{2*}	—	598,6	604	—	614,7	—	615	613	614
CdJ ₂	476	475,5	476,5	566,8	531,4	561	601	574,7	—	575	574	575
HgJ ₂	—	—	454 ^{2*}	—	—	595	—	614,4 ^{4*}	—	614	611	613
CuJ ₂	—	—	506 ^{2*}	—	571,3	628	—	631,4	—	631	632	631
ZnS	798,6	—	—	—	832,3	—	—	838,4	—	—	843	860
CdS	739,9	739,3	726,2	805,0	752,7	—	—	786,8	—	—	787	(786)
HgS	—	—	—	—	—	—	—	828,7 ^{4*}	—	—	—	~829
CuS	—	—	—	—	800,0	—	—	866,9	—	—	863	865
Zn(OH) ₂	—	—	656 ^{2*}	—	—	720	—	665,6	—	667	671	669
Cd(OH) ₂	—	—	606 ^{2*}	—	—	676	—	637,6	—	615	619	617
Hg(OH) ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	637	639	638
Cu(OH) ₂	—	—	655 ^{2*}	—	—	744	—	684,5	—	684	688	686
ZnH ₂	—	—	—	—	662,5	—	—	—	—	686	690	~688
CdH ₂	—	—	—	—	591,7	—	—	—	—	633	637	~635
HgH ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	647	649	~648
CuH ₂	—	—	—	—	633,7	—	—	—	—	703	705	~704

^{1*} Вычислено по данным, приведенным в сводке [11].

^{2*} Вычислено К. Б. Яцимирским [15, 16].

^{3*} Если исправить значение ΔH_{CuBr_2} (по графику $\Delta H_{II} - \Delta H_I$), то получим $U_{CuBr_2} = 650,5$.

^{4*} Красная модификация.

уравнению (IX,2) на основании данных сводки [3], они были нанесены на графики $U_{II} = f(U_I)$. На рисунках показана взаимосвязь $U_{MeX} - U_{KX}$ (рис. 219), $U_{MeX} - U_{MeCl}$ (рис. 220), $U_{MeX_2} - U_{CaX_2}$ (рис. 221) и $U_{MeX_2} - U_{MeCl_2}$ (рис. 222); здесь же приведены значения энергии решетки гидроокисей, гидридов и сульфидов (пунктирные прямые). На рис. 219 и 220 радиус точек принят равным 1 ккал, а на рис. 221 и 222—2 ккал.

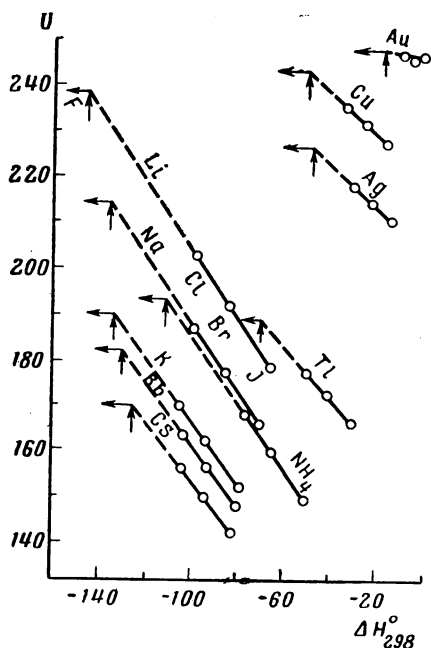


Рис. 218. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) и энергиями кристаллической решетки U (ккал/моль) в рядах галогенидов первой группы, аммония и одновалентного таллия [3]

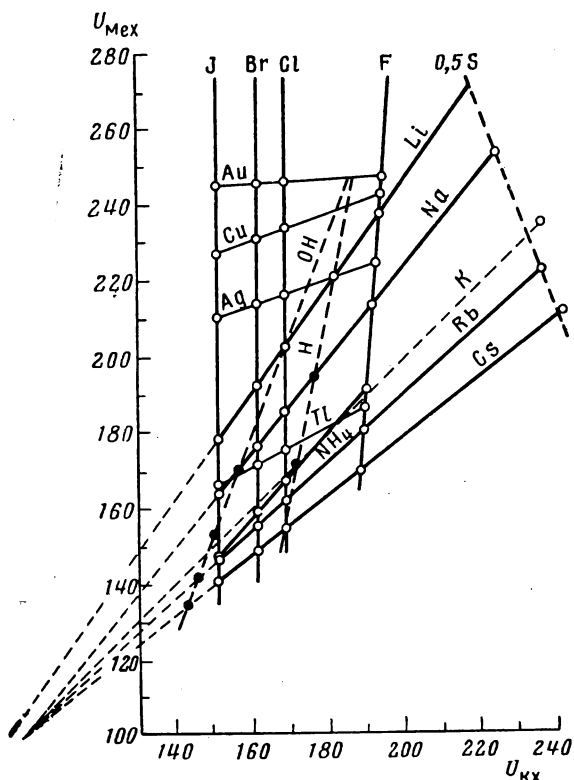


Рис. 219. Взаимосвязь между энергиями решетки U (ккал/моль) галогенидов калия и галогенидов, гидридов, гидроокисей и сульфидов элементов первой группы, аммония и одновалентного таллия [3]

Как видно из этих чертежей и из табл. 30—33 (соответственно столбцы 14 и 15, 8 и 9, 9 и 10, 11 и 12), для большинства веществ погрешность вычисления по уравнению (IX,1) не превышает указанных значений, причем точность вычисления не зависит ни от типа решетки, ни от степени полярности связи. Среднее расхождение в значениях, заимствованных из рис. 219—222 и вычисленных по уравнению (IX,2) на основании данных, приведенных в справочнике [3], для 65 соединений из 90 не превышает 1 ккал; для остальных веществ (в том числе для некоторых соединений элементов побочных подгрупп) среднее расхождение несколько больше, но не превышает 1%. Исключение составляют LiF , K_2S , $CsOH$, BeF_2 , CaS и $Mg(OH)_2$, для которых расхождение оказалось равным $\sim 2\%$, и $Cd(OH)_2$, для которого оно составляет несколько больше 3%. Вероятно, для некоторых из этих соединений (по крайней мере, для K_2S и CaS , возможно, для гидроокисей) основным источником ошибок служит неточность значений теплот их обра-

зования¹. Кроме того, следует учитывать меньшую точность значений энергий решеток гидроокисей, гидридов и сульфидов, найденных по чертежам с сеткой для галогенидов [для сульфидов побочных подгрупп металлов основных подгрупп; для них необходима новая шкала (см. нижний правый угол рис. 220 и 222)]. Разумеется, для всех веществ в погрешность расчета при помощи зависимостей, представленных на рис. 219—222, входит ошибка в значениях энергий решеток соединений,

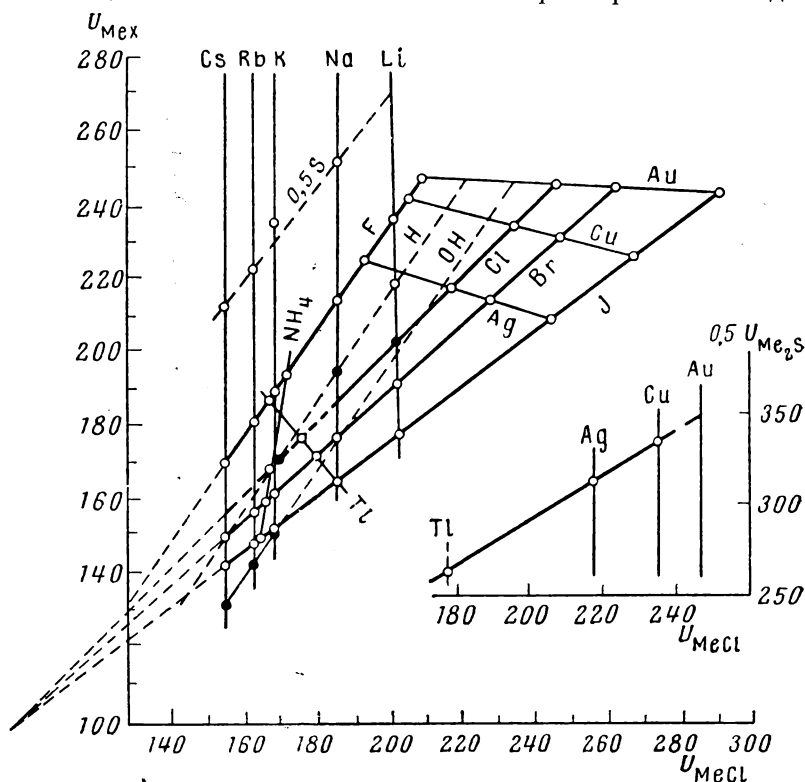


Рис. 220. Взаимосвязь между энергиями решетки U (ккал/моль) хлоридов щелочных металлов и энергиями решетки галогенидов, гидридов гидроокисей и сульфидов элементов первой группы, аммония и одновалентного таллия [3]

В правом нижнем углу показана взаимосвязь между энергиями решетки хлоридов и сульфидов таллия и элементов подгруппы меди

которые отложены по оси абсцисс, а также неточность теплот образования.

Необходимо указать на следующее: если все значения U найдены на основании достаточно надежных и согласованных между собой данных, то эти значения также оказываются лежащими на прямых. Так, если в основу расчета по уравнению (IX, 2) положить данные, собранные в сводке [11], т. е. воспользоваться значениями U , рекомендуемыми А. С. Барковым [9], то на графике $U_{II} - U_I$ образуется ряд прямых, подобных прямым, изображенным на рис. 219—222. С другой стороны, поскольку энергии решеток представляют систему значений, то расчет U сочетанием ве-

¹ Влияние уточнения величины ΔH можно показать на следующем примере: если принять $\Delta H_{CuBr_2} \approx -29$ (в соответствии с графиком $\Delta H_{MeX_2} - \Delta H_{CaX_2}$) вместо рекомендуемого значения $-33,2$ [3], то явно выпадающая точка (рис. 221) окажется на прямой (см. табл. 33).

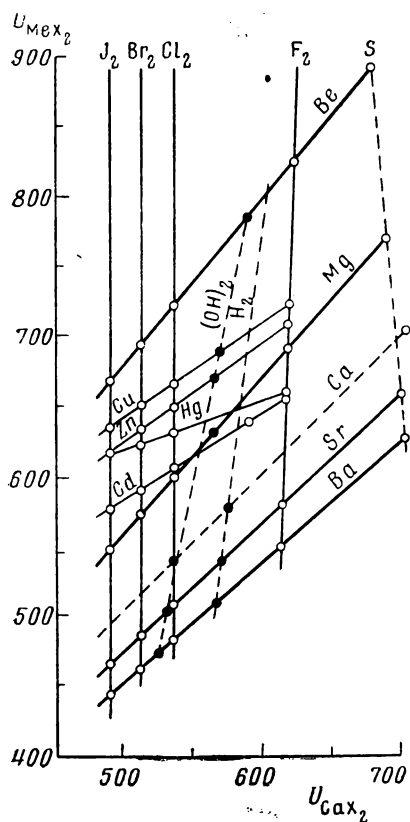


Рис. 221. Взаимосвязь между энергиями решетки U (ккал/моль) галогенидов кальция и энергиями решетки галогенидов, гидридов, гидроокисей и сульфидов элементов второй группы и двухвалентной меди [3]

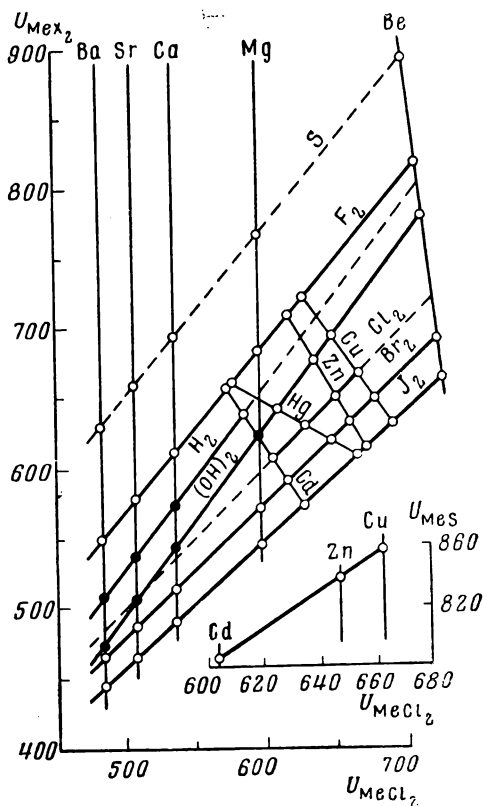


Рис. 222. Взаимосвязь между энергиями решетки U (ккал/моль) хлоридов элементов подгруппы бериллия и энергиями решетки галогенидов, гидридов, гидроокисей и сульфидов элементов второй группы и двухвалентной меди [3]

В правом нижнем углу показана взаимосвязь между энергиями решетки хлоридов и сульфидов кадмия, цинка и меди

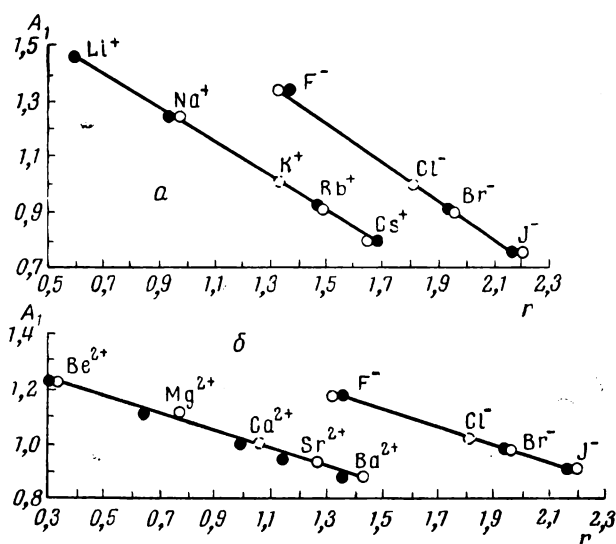


Рис. 223. Зависимость коэффициента A_1 уравнения (IX, 1)

a — в рядах $\text{LiX}—\text{CsX}$ (рис. 219) от радиуса r (А) катиона и в рядах $\text{MeF}—\text{MeI}$ (рис. 220) от радиуса ганиона; b — в рядах $\text{BeX}_2—\text{BaX}_2$ (рис. 221) от радиуса r катиона и в рядах $\text{MeF}_2—\text{MeI}_2$ (рис. 222) от радиуса r аниона. \odot — по Гольдшмидту; \bullet — по Полингу

личин, заимствованных из различных источников, может привести к значительным ошибкам и исказить соответствующие закономерности даже в тех случаях, когда отдельные слагаемые будут отличаться высокой точностью. По этой причине мы не включили расчет энергии решетки окислов, селенидов и некоторых других соединений (стандартные теплоты образования газообразных ионов OH^- , Se^- и других ионов в работе [3] не приводятся).

Как и следовало ожидать, точки для галогенидов металлов основной подгруппы в каждой из групп образуют пучок прямых, в который не укладываются прямые для побочной подгруппы. Это показано на рис. 219—222 (см. также рис. 218), на которых точки для металлов основных подгрупп расположены по вертикалям (исключение составляют Li^+ и Be^{2+}), в то время как для Cu^+ , Ag^+ , Au^+ (Tl^+) они образуют пучок наклонных прямых. Аналогичная закономерность наблюдается и для анионов: ионы Cl^- , Br^- и I^- соответствуют вертикальным прямым, а F^- — наклонной прямой; ионы H^- , OH^- (S^{2-}) образуют сетку с большим наклоном (см. рис. 219—222). На рис. 223 тангенс угла наклона прямых соответственно для KX , MeCl , CaX_2 , MeCl_2 представлен как функция r_{Me^+} , r_{X^-} , $r_{\text{Me}^{2+}}$ и r_{X^-} . Закономерное расположение точек является косвенным подтверждением принятого значения ΔH_{F^-} . Из этого чертежа следует также, что системы радиусов Гольдшмидта и Полинга являются одинаково вероятными, на что указывал К. П. Мищенко, отмечая, что нет никаких оснований отдавать предпочтение тем или другим из них [13]. Для галогенидов обе системы приводят к практически совпадающим результатам; для металлов они несколько отличаются. Отметим, что радиус иона лития, найденный по прямой $A_1 - r_{\text{Me}^+}$, меньше радиуса, рекомендованного Гольдшмидтом (0,78 Å), и равен $\sim 0,6$ Å, т. е. совпадает с r_{Li^+} по Полингу.

Выражая в аналитической форме зависимость, представленную на рис. 223, можно вычислить энергию решеток галогенидов металлов основных подгрупп первой и второй групп по приближенным уравнениям: для основной подгруппы первой группы

$$\begin{aligned} U_{\text{MeX}} &\approx (1,834 - 0,615 r_{\text{Me}^+}) \cdot (U_{\text{KX}} - 100) + 100 \approx \\ &\approx (2,270 - 0,703 r_{\text{X}^-}) (U_{\text{MeCl}} - 100) + 100, \end{aligned} \quad (\text{IX}, 4)$$

для основной подгруппы второй группы

$$U_{\text{MeX}_2} \approx (1,332 - 0,33 r_{\text{Me}^{2+}}) U_{\text{CaX}_2} \approx (1,51 - 0,28 r_{\text{X}^-}) U_{\text{MeCl}_2} \quad (\text{IX}, 5)$$

(здесь r — радиусы ионов по Полингу).

Средняя погрешность вычисления по уравнению (IX,4) (если исключить LiF) равна 0,8 ккал, по уравнению (IX,5) (если исключить расчет U_{BeX_2} по U_{CaX_2}) — менее 5 ккал.

В табл. 34 приведены значения энергии решетки галогенидов и гидроокисей некоторых элементов третьей группы. Расхождения в значениях U_{MeX} , найденных по графику $U_{\text{MeX}} - U_{\text{AlX}}$, и вычисленных по данным работы [3], не превышают 2 ккал. Значения $U_{\text{Me}(\text{OH})_3}$ менее точны; отметим, что для большинства гидроокисей они были найдены косвенным путем, так как теплоты образования известны только для четырех веществ [3], причем для $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Tl}(\text{OH})_3$ они представляются сомнительными.

Если прямые на графиках $U_{\text{II}} - U_{\text{I}}$ и $U - \Delta H$ для соединений металлов основных подгрупп располагаются в последовательности, отвечающей возрастающим зарядам ядер, причем при продолжении прямых они сходятся примерно в одной точке, то для соединений элементов побочных подгрупп этих закономерностей не наблюдается. Во-первых, здесь нет веерообразного расположения прямых $U_{\text{II}} = f(U_{\text{I}})$. Оно не создается даже

Т а б л и ц а 34

Результаты вычисления значений энергии кристаллической решетки U (ккал/моль) галогенидов и гидроокисей некоторых элементов третьей группы периодической системы [1]

Катион	Анион				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻
Al ³⁺	1409	1294	1262	1227	1345**
Ga ³⁺	1425*	1339	1315	1289	1370**
In ³⁺	1319*	1231	1208	1182	1262
Tl ³⁺	1317*	1256	1240	1223*	1270**
Sc ³⁺	1280*	1163	1130	1094*	1210**
Y ³⁺	1194*	1076	1044*	1009	1125
La ³⁺	1140*	1016	983*	944	1062***

* Вычислено по величине ΔH_{MeX_3} , найденной из графика $\Delta H_{MeX_3} - \Delta H_{AlX_3}$.

** Вычислено по величине $\Delta H_{Me(OH)_3}$, найденной из графика $\Delta H_{MeX_3} - \Delta H_{InX_3}$.

*** Найдено по значению $\Delta H_{La(OH)_3} \sim -363$ (вычислено автором).

в том случае, если на соответствующих чертежах по оси абсцисс откладывать энергии решетки в каком-нибудь ряду соединений данной побочной группы. Во-вторых, в каждой группе на соответствующих графиках прямая для металла с 32-электронной оболочкой (соответственно для Au, Hg и Tl) смещена и имеет иной наклон, чем прямые для других металлов.

Т а б л и ц а 35

Результаты вычисления значений энергии кристаллической решетки U (ккал/моль) некоторых соединений элементов четвертой—восьмой групп периодической системы [1]

Катион	Анион					
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	S ²⁻
Sn ²⁺	601*	548	534	515	567	725
Sn ⁴⁺	2192*	—	2107	—	2196	—
Pb ²⁺	589	536	524**	508	515	714
Pb ⁴⁺	2234	—	—	—	—	—
Ti ²⁺	649	584	569**	548	737*	—
Ti ³⁺	1336	1215	1191	1154	—	—
Ti ⁴⁺	2321	2179*	2157	2125	2260*	—
Zr ²⁺	706	640	623***	601	797	—
Zr ³⁺	1315	1202	1177	1146	—	—
Zr ⁴⁺	2127	1951	1925	1883	2060	—
V ³⁺	—	1180	—	—	—	—
Cr ²⁺	667	600	587*	575	—	—
Cr ³⁺	1371	1270	—	—	1328	—
Mn ²⁺	654	600	582	560	616	775
Fe ²⁺	680*	616	600	580	634	798
Fe ³⁺	—	1276	—	—	—	—
Co ³⁺	713*	649	633	612	666	834
Ni ²⁺	724	660	643*	621	677	844
Pd ²⁺	717*	663	648	631*	673	~890*

* Вычислено по величине ΔH , найденной из графика $\Delta H_{II} - \Delta H_I$.

** Вычислено по значению $\Delta H_{PbBr_2} \sim -68$.

*** Уточнено интерполяцией по прямым $U_{ZrX_n} - U_{TiX_n}$.

Результаты вычисления значений энергии кристаллической решетки U (ккал/моль) некоторых соединений элементов первой группы периодической системы [1]

Анион	Катион					Анион	Катион				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
AsO ₄ ³⁻	985	925	850	820	795	HSO ₄ ⁻	186,6	172,7	156,8	150,9	145,5
BF ₄ ⁻	174,2	162,6	148,5	143,3	138,6	HSe ⁻	181,5	—	—	—	—
BO ₃ ³⁻	1175	1090	980	940	905	JO ₃ ⁻	202,2	186,1	167,0	160,2	154,1
BeF ₄ ²⁻	496	467	428	414	401	JO ₄ ⁻	163,9	153,8	141,4	136,3	132,5
BiO ₄ ³⁻	930	880	810	790	765	MnO ₄ ⁻	168,1	—	—	—	—
BrO ₃ ⁻	196,1	181,3	163,1	156,6	150,8	MoO ₄ ²⁻	483	455	419	406	394
CH ₃ COO ⁻	218,2	—	—	—	—	NO ₂ ⁻	219,8	—	—	—	—
CN ⁻	202,2	—	—	—	—	NO ₃ ⁻	197,5	—	—	—	—
CNO ⁻	218,2	—	—	—	—	O ₂ ²⁻	611	559	503	483	464
CNS ⁻	193,5	—	—	—	—	PO ₄ ³⁻	1015	950	870	841	814
CO ₃ ²⁻	600	—	—	—	—	SO ₄ ²⁻	512	—	—	—	—
CIO ₃ ⁻	189,9	—	—	—	—	SbO ₄ ³⁻	950	895	825	800	780
CIO ₄ ⁻	168,5	—	—	—	—	Se ²⁻	588	—	—	—	—
CrO ₄ ²⁻	—	—	—	419	406	SeO ₄ ²⁻	500	469	430	416	403
HCOO ⁻	220,7	—	—	—	—	SiO ₄ ⁴⁻	1615	1580	1445	1400	1355
HCO ₃ ⁻	216,4	—	—	—	—	Te ²⁻	551	511	464	441	432
HF ₂ ⁻	219,8	201,0	179,9	172,0	165,0	TeO ₄ ²⁻	483	455	419	407	394
H ₂ N ⁻	247,1	218,6	194,2	185,1	177,0	WO ₄ ²⁻	480	452	416	403	391
HS ⁻	193,5	—	—	—	—						

Следовательно, для металлов побочных подгрупп наклон прямой не связан однозначной зависимостью с радиусом катионов, т. е. наклон определяется не столько радиусом, сколько поляризацией. В связи с этим можно отметить, что наклон прямых на графиках $A_1 - r_i$ с переходом от первой группы периодической системы элементов ко второй (см. рис. 223) падает, т. е. роль радиуса уменьшается.

Указанные особенности, вероятно, обусловлены прежде всего уменьшением степени ионности связи при переходе от металлов основных подгрупп к металлам побочных подгрупп. Этим объясняется и относительно большее нарушение рассмотренных закономерностей для металлов побочной подгруппы третьей группы. Уменьшение полярности связи можно подтвердить и следующим. В то время как для металлов первой и второй групп графики, соответствующие уравнению (IX, 1), дают одинаково хорошие результаты независимо от того, что отложено на оси абсцисс — $U_{KX}(U_{CaX_2})$ или $U_{MeCl}(U_{MeCl_2})$ (см. рис. 219—222), для металлов третьей группы этого не наблюдается: график в координатах $U_{MeX_3} - U_{MeCl_3}$ дает менее удовлетворительные результаты, чем график в координатах $U_{MeX_3} - U_{AlX_3}$ ¹.

Расположение прямых для Cu, Ag и Au не соответствует их расположению в периодической системе. Это связано с лантанидным сжатием; увеличение эффективного заряда у атома золота приводит к увеличению значения U . Косвенным подтверждением этого соображения служит нарушение монотонности в ходе значений различных свойств в ряду Cu — Ag — Au (см., например, [21]). Это выпадение Au приводит не только к нарушению последовательности в ходе прямых для элементов побочной подгруппы, но, в частности, и к тому, что прямые для них при своем продолжении не пересекаются в одной точке. Здесь в отличие от рис. 151 точки

¹ Следует отметить, что последовательность расположения прямых на графике $U_{MeX_3} - U_{AlX_3}$ (Ga, Tl, In) не соответствует возрастанию атомного веса: сказывается вторичная периодичность (см. также рис. 160).

для всех галогенидов цезия лежат на одной прямой — результат нечувствительности значений энергии решетки (в отличие от объема) к структуре соединения.

По уравнению (IX, 1) можно вычислить энергию решетки (и, следовательно, теплоту образования) и в других рядах подобных соединений, а также скорректировать имеющиеся данные. В табл. 35 приведены значения U для некоторых галогенидов, гидроокисей и сульфидов тех металлов четвертой — восьмой групп периодической системы элементов, для которых известны теплоты образования газообразных катионов [3]. Большинство этих веществ (как и многие соединения, включенные в предыдущие таблицы) не являются чисто ионными; более того, некоторые из них по типу связи приближаются скорее к гомеополярным и даже к молекулярным. Поэтому величина энергии решетки для них имеет условное значение. Однако для единообразия мы сочли целесообразным их также включить в таблицу.

Т а б л и ц а 37

Результаты вычисления значений энергии кристаллической решетки U (ккал/моль) некоторых соединений элементов второй группы периодической системы [1]

Анион	Катион					Анион	Катион				
	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺		Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
AsO ₄ ³⁻	3025	3415	2265	2155	2080	HSO ₄ ⁻	675	543	506	478	459
BF ₄ ⁻	633	510	477	452	436	HSe ⁻	659	529	494	467	449
BO ₃ ³⁻	3440	2740	2640	2485	2385	JO ₃ ⁻	719	584	542	509	490
BeF ₄ ²⁻	813	651	609	578	558	JO ₄ ⁻	604	504	452	430	415
BiO ₃ ³⁻	2870	2290	2155	2055	1990	MnO ₄ ⁻	606	493	—	—	—
BrO ₃ ⁻	917	757	528	498	477	MoO ₄ ²⁻	794	632	595	566	548
CH ₃ COO ⁻	760	624	—	—	—	NO ₂ ⁻	772	627	—	—	—
CN ⁻	719	584	—	—	—	NO ₃ ⁻	706	572	—	—	—
CNO ⁻	760	624	—	—	—	O ₂ ²⁻	964	783	—	—	—
CNS ⁻	695	560	—	—	—	PO ₄ ³⁻	3105	2480	2325	2205	2130
CO ₃ ²⁻	954	772	—	—	—	SO ₄ ²⁻	846	687	—	—	—
ClO ₃ ⁻	685	551	—	—	—	SbO ₄ ³⁻	2940	2340	2200	2095	2030
ClO ₄ ⁻	619	495	—	—	—	Se ²⁻	917	757	—	—	—
CrO ₄ ²⁻	808	658	—	—	586	SeO ₄ ²⁻	817	654	612	518	561
HCOO ⁻	767	631	—	—	—	SiO ₄ ⁴⁻	3425	1795	1850	1760	1690
HCO ₃ ⁻	756	620	—	—	—	Te ²⁻	889	714	665	628	604
HF ₂ ⁻	772	627	587	550	525	TeO ₄ ²⁻	794	632	595	566	547
H ₂ N ⁻	826	696	637	594	565	WO ₄ ²⁻	788	629	590	562	544
HS ⁻	695	560	—	—	—						

В заключение укажем, что отмеченная в предыдущей главе возможность расширить интервал применения соотношения (VIII, 12) при переходе от (VIII, 13) к (VIII, 14) имеет место и в данном случае: уравнения

$$A_1 = 1,205 - 1,691 \lg r_{K+} \quad (\text{IX}, 6)$$

и

$$A_1 = 1,768 - 2,652 \lg r_{A-} \quad (\text{IX}, 7)$$

позволяют вычислить приближенные значения энергии решетки большого числа соединений (см. рис. 224) [2]. В соответствии с уравнениями (IX, 6) и (IX, 7) получено уравнение

$$U_{\text{Me}_n\text{X}_m} = (1,205 - 1,691 \lg r_{\text{K}^+}) (130,2 - 188,2 \lg r_{\text{A}^-}) + 86,0. \quad (\text{IX}, 8)$$

Проверка этого уравнения на 162 соединениях привела к среднему отклонению от расчета по уравнению А. Ф. Капустинского и К. Б. Яцимирского

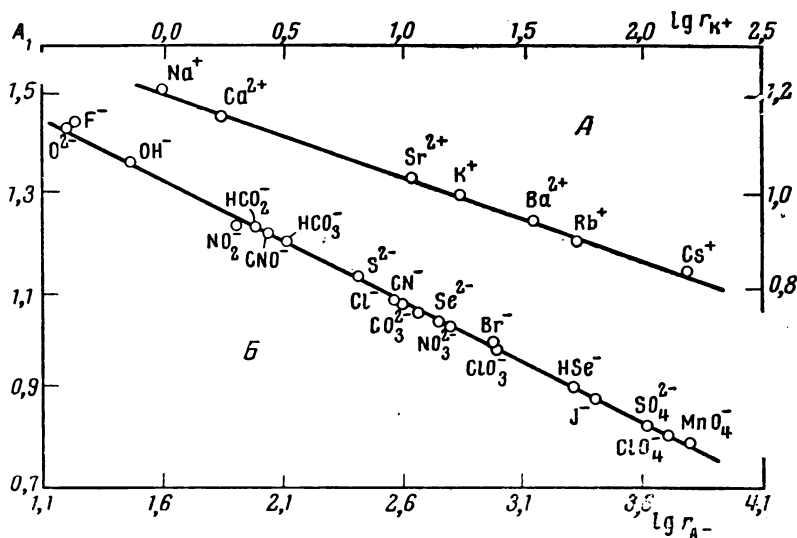


Рис. 224. Зависимость коэффициента A_1 уравнения (IX, 1) от радиуса r (Å) [2]

А — катионы; Б — анионы

[22, 26], равному 0,5%. Были вычислены [2] приближенные значения энергии решетки 256 соединений, для которых данные в литературе отсутствовали. Они представлены в табл. 36 и 37.

ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В качестве другого примера рассмотрим вариант приближенного уравнения (II, 41)

$$\Delta Z = A_2 \Delta H + B_2. \quad (\text{IX}, 9)$$

Ранее уже отмечалась (см. стр. 93) целесообразность широкого использования этого уравнения. Поэтому на уравнении (IX, 9) и возможности его применения остановимся подробнее.

Чем можно объяснить параллелизм между теплотой и изобарным потенциалом образования? Почему он находит свое конкретное выражение именно в соотношении вида (II, 1)?

Обосновать рассматриваемое соотношение можно следующим образом.

Изменение энтропии ΔS при процессе, в частности при образовании данного соединения, определяется прежде всего изменением числа молей Δn газообразных реагентов. Имеет значение и специфика данного прев-

ращения. В качестве величины, характеризующей особенность процесса, выберем наиболее доступный его параметр — тепловой эффект ΔH . Таким образом, будем считать, что

$$\Delta S = f(\Delta n, \Delta H). \quad (\text{IX}, 10)$$

В первом приближении примем, что эта зависимость может быть выражена уравнением

$$\Delta S = a\Delta n + b\Delta H + c, \quad (\text{IX}, 11)$$

в котором a , b и c — постоянные для данной группы веществ¹.

Подставляя значение ΔS из (IX, 11) в уравнение

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S, \quad (\text{IX}, 12)$$

получим

$$\begin{aligned} \Delta Z &= \Delta H - T \cdot \Delta S - T \cdot b \cdot \Delta H - T \cdot c = \\ &= (1 - T \cdot b) \Delta H - T \cdot a \cdot \Delta n - T \cdot c \end{aligned} \quad (\text{IX}, 13)$$

или в соответствии с тем, что $T = \text{const}$ и для данной группы веществ значения a , b и c приняты постоянными,

$$\Delta Z = A_2 \cdot \Delta H + \beta \Delta n + \gamma, \quad (\text{IX}, 14)$$

где

$$A_2 = 1 - bT, \quad (\text{IX}, 15)$$

$$\beta = -\alpha T \quad (\text{IX}, 16)$$

и

$$\gamma = -cT. \quad (\text{IX}, 17)$$

Будем относить величины ΔZ и ΔH к 1 *г-эке*; тогда $\Delta n = \text{const}$ и из (IX, 14) следует уравнение, тождественное (IX, 9), в котором

$$B_2 = \beta \Delta n + \gamma. \quad (\text{IX}, 18)$$

Таким образом, если для данной группы веществ значение коэффициента A_2 не должно зависеть от валентности переменного (от соединения к соединению) элемента, то значения коэффициента B_2 должны быть пропорциональны валентности этих элементов. Это означает, что на графике $\Delta Z = f(\Delta H)$ точки для данной группы веществ должны лечь на ряд параллельных прямых, расположенных в порядке, отвечающем увеличению (или уменьшению) валентности соответствующего элемента. Если переход от одной прямой к другой будет соответствовать изменению валентности на одинаковую величину (например на единицу), то в соответствии с уравнением (IX, 14) линии будут располагаться на равном расстоянии друг от друга.

Все сказанное выше иллюстрируется рис. 225 и 226. На рис. 225 отложены мольные изобарные потенциалы и мольные теплоты образования хлоридов элементов разной валентности; в соответствии с изложенным отвечающие им точки располагаются на ряде параллельных прямых. На рис. 226 нанесены грамм-эквивалентные величины; в этом случае все точки оказываются практически на одной прямой.

Здесь необходимо отметить, что хотя уравнения (IX, 9) и (IX, 11) соответствуют друг другу, однако графики в координатах $\Delta S_T - \Delta H_T$ или $\Delta S_T - \Delta Z_T$ в отличие от графиков $\Delta Z_T - \Delta H_T$ в общем случае дают значительный разброс точек (сравните рис. 226 с рис. 227)².

¹ Необходимость введения последнего слагаемого обусловлена тем, что не исключены процессы, для которых $\Delta n = 0$ и $\Delta H = 0$, но $\Delta S \neq 0$. Это непосредственно следует из уравнения (IX, 9).

² На рис. 227 (а и б) нанесены грамм-эквивалентные величины; это удобнее, так как уравнение (IX, 11) превращается в $\Delta S = k + b\Delta H$.

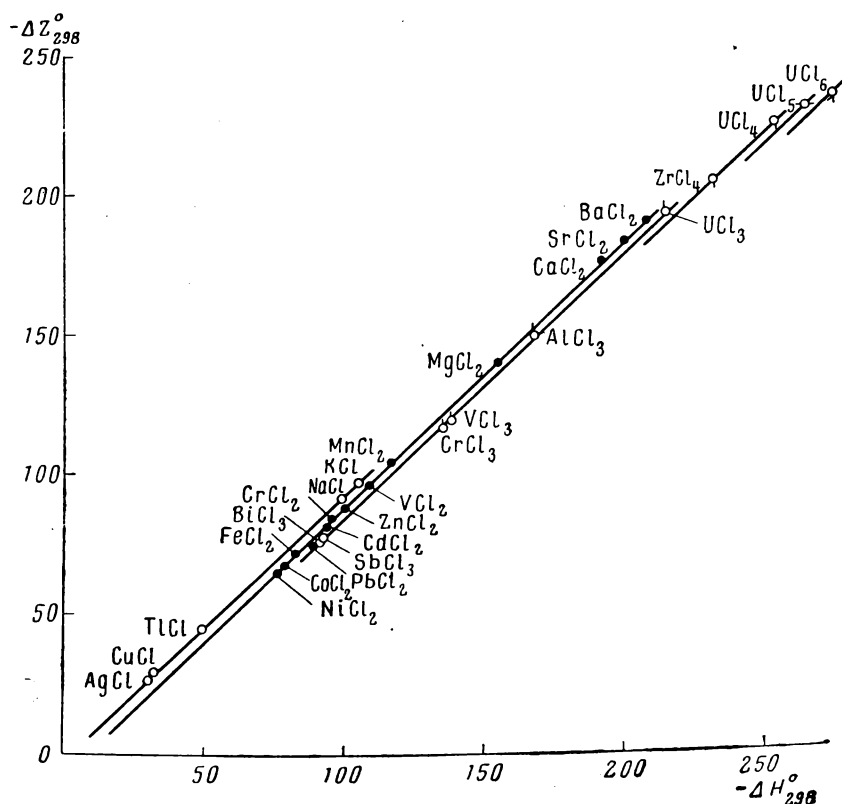


Рис. 225. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/моль) и стандартными изобарными потенциалами ΔZ_{298}° (ккал/моль) некоторых хлоридов [3]

○ — MeCl; ● — MeCl₂; ○ — MeCl₃; ◐ — MeCl₄; —○— MeCl₅; ◑ — MeCl₆

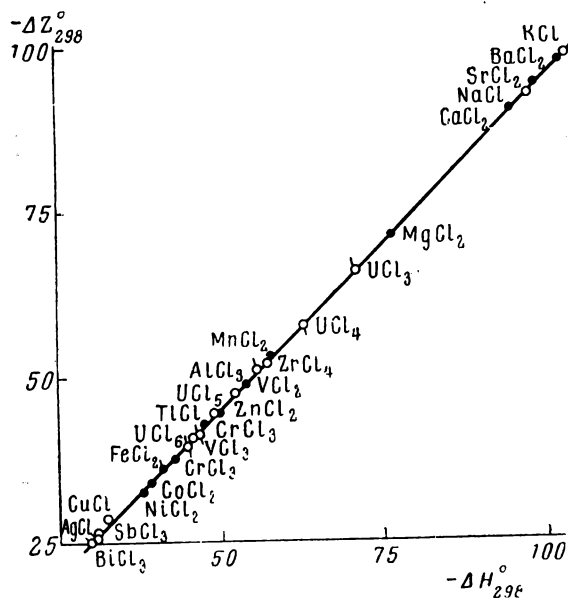


Рис. 226. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/г-эке) и стандартными изобарными потенциалами образования ΔZ_{298}° (ккал/г-эке) некоторых хлоридов [3]

Обозначения те же, что и на рис. 225

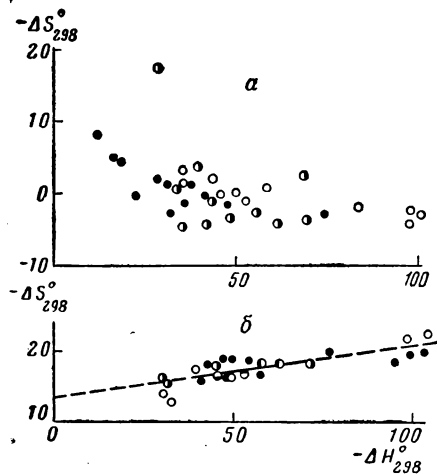


Рис. 227. Взаимосвязь между стандартной теплотой образования ΔH_{298}° (ккал/г-эке) и изменением стандартной энтропии ΔS_{298}° (э. е. /г-эке) при образовании различных веществ [3]

а: ○ — иодиды, ● — карбиды, ○ — сульфиды; б: ○ — MeCl, ● — MeCl₂, ○ — MeCl₃, ◐ — MeCl₄, —○— MeCl₅, ◑ — MeCl₆

Этот на первый взгляд парадоксальный результат обуславливается прежде всего очень большой разницей в абсолютных значениях величин ΔS и ΔH .

К уравнению (IX, 9) можно было бы прийти и несколько иным путем, рассматривая ΔS как функцию ΔH и ΔZ . Сочетая уравнения (IX, 11) и

$$\Delta S = a_1 \Delta Z + b_1 \Delta H + c_1 \quad (\text{IX}, 19)$$

и исключая из (IX, 11) и (X, 19) величину ΔS , мы получили бы

$$\Delta Z = \left(\frac{b}{a_1} - \frac{b_1}{a_1} \right) \Delta H + \frac{a}{a_1} \Delta n + \left(\frac{c}{a_1} - \frac{c_1}{a_1} \right),$$

т. е. уравнение (IX, 14), а из него и (IX, 9).

Так как для большинства веществ известны термодинамические свойства лишь при стандартных условиях и 25°C , то в дальнейшем целесообразно рассматривать уравнение (IX, 9) лишь в виде частной зависимости

$$\Delta Z_{298}^\circ = A_2 \Delta H_{298}^\circ + B_2, \quad (\text{IX}, 20)$$

хотя, разумеется, все выше- и нижеизложенное справедливо при любой (постоянной) температуре. Это иллюстрируется рис. 228 на примере окислов при 1000°K . Для этих соединений значения ΔH_{1000}° и ΔZ_{1000}° заимствованы из одного источника — сводки [23]. Как видно из рис. 228, погрешность расчета по уравнению (IX, 20) лишь для шести соединений из 56 выходит за пределы неточности значений сравниваемых величин. При оценке достоверности результатов вычисления следует учитывать, что размеры каждого прямоугольника отвечают погрешности значений ΔH° и ΔZ° не при 1000° , а при 298°K , т. е. значениям несколько преуменьшенным (так как на сопоставляемые величины накладываются неточности температурной зависимости теплоемкостей соответствующих веществ).

Для родственных веществ значения A_2 в (IX, 9) и, в частности, в (IX, 20) практически одинаковы. Так, в (IX, 20) для реакций образования бромидов и иодидов (из простых веществ) имеем $(A_2)_{\text{MeBr}_n} = 0,983$ и $(A_2)_{\text{MeI}_n} = 0,982$.

Значения постоянных уравнения (IX, 20) были найдены автором для 28 групп различных веществ, причем эти уравнения были проверены на обширном экспериментальном материале, охватывающем 600 веществ [24, 25].

В табл. 38 приведены значения коэффициентов уравнения (IX, 20), а также средняя арифметическая погрешность вычисления и число веществ, для которых значения ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° известны, т. е. для которых можно проверить точность предлагаемых уравнений.

Вычисления показали, что средняя погрешность расчета ΔZ_{298}° по уравнению (IX, 20) меньше 1 ккал/моль. Однако для ряда веществ (см. [25]) она значительно превышает эту величину, достигая 3 ккал/моль и более.

В табл. 39 приведены результаты проверки уравнения (IX, 9) на примере кристаллических хлоридов [25].

Ошибки расчета по (IX, 20) обусловлены как приближенностью метода вычисления, так и погрешностью литературных данных¹. Решающее влияние на неточность значений ΔZ_{298}° оказывает погрешность величин ΔH_{298}° .

Действительно, допустим, что табличные значения ΔZ_{298}° соответствуют уравнению (IX, 12). Тогда можно говорить о двух источниках ошибки в ΔZ_{298}° . Но погрешность слагаемого $298,2 \cdot \Delta S_{298}^\circ$ будет невелика,

¹ Большие расхождения между приводимыми в справочниках и рассчитанными значениями ΔZ_{298}° для $\text{Sr}(\text{r})$, Sr^{2+} , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, MgSiO_3 и некоторых других веществ (см. [25]) обусловлены, по-видимому, прежде всего неточностью литературных значений ΔZ_{298}° .

Значения констант A_2 и B_2 уравнения (IX, 20) для реакций образования некоторых неорганических веществ [24, 25]

Группа веществ	Процесс	Δn	A_2	B_2	$\Delta(\Delta Z^{\circ}_{298})$, ккал/моль	Число веществ
Атомы	$1/2 M_2, \text{ г} = M, \text{ г}$	0,5	0,995	-3,61	0,2	6
Бромиды	$1/m M, \text{ т} + \frac{1}{2} \text{Br}_2, \text{ ж} = \frac{1}{m} \text{MBr}_m, \text{ т}$	0	0,983	1,10	0,5 ^{1*}	14
Газы	$M, \text{ т} = M, \text{ г}$	1	0,980	-7,84	0,7	54
Гидриды	$M, \text{ т} + \frac{1}{2} \text{H}_2, \text{ г} = \text{MH}, \text{ г}$	0,5	0,965	-4,45	0,5	16
Гидроокиси	$\frac{n}{m} M, \text{ т} + \frac{1}{2} \text{O}_2, \text{ г} + \frac{1}{2} \text{H}_2, \text{ г} = \frac{1}{m} M_n(\text{OH})_m, \text{ т}$	-1	0,994	-9,98	0,9	15
Иодиды	$\frac{1}{m} M, \text{ т} + \frac{1}{2} \text{I}_2, \text{ т} = \frac{1}{m} \text{MI}_m, \text{ т}$	0	0,982	-0,56	0,4	14
Ионы	$\frac{1}{m} M^{m+(-)} + \text{aq} = \frac{1}{m} M^{m+(-)}, \text{ аq}$	0	0,956	0	0,9 ^{2*}	18
Карбиды	$\frac{n}{m} M, \text{ т} + \text{C, графит} = \frac{1}{m} M_n \text{C}_m, \text{ т}$	0	0,995	-0,93	0,6 ^{3*}	13
Карбонаты	$\frac{n}{m} M, \text{ т} + \text{C, графит} + \frac{3}{2} \text{O}_2, \text{ г} = \frac{1}{m} M_n(\text{CO}_3)_m, \text{ т}$	-1,5	0,985	15,54	1,0	14
Кристаллогидраты нитратов	$M, \text{ т} + \frac{m}{2} \text{N}_2, \text{ г} + \frac{3m+n}{2} \text{O}_2, \text{ г} + n \text{H}_2, \text{ г} = M(\text{NO}_3)_m \cdot n \text{H}_2\text{O}, \text{ т}$		1,00	10,31 ^{4*}	1,4	5
Кристаллогидраты сульфатов	$nM, \text{ т} + mS, \text{ ромб.} + (2m+0,5n)\text{O}_2, \text{ г} + n \text{H}_2, \text{ г} = M_n(\text{SO}_4)_m \cdot n \text{H}_2\text{O}, \text{ т}$		0,980	9,05	3,3 ^{5*}	19
Кристаллогидраты хлоридов	$M, \text{ т} + \frac{m}{2} \text{Cl}_2, \text{ г} + \frac{n}{2} \text{O}_2, \text{ г} + n \text{H}_2, \text{ г} = \text{MCl}_m \cdot n \text{H}_2\text{O}, \text{ т}$		1,00	9,40 ^{6*}	1,36 ^{7*}	12
Нитраты	$\frac{1}{m} M, \text{ т} + \frac{1}{2} \text{N}_2, \text{ г} + \frac{3}{2} \text{O}_2, \text{ г} = \frac{1}{m} M(\text{NO}_3)_m, \text{ т}$	-2	0,981	21,42	0,7 ^{8*}	8
Нитриды	$\frac{n}{m} M, \text{ т} + \frac{1}{2} \text{N}_2, \text{ г} = \frac{1}{m} M_n \text{N}_m, \text{ т}$	-0,5	0,96	3,88	1,1	11
Оксиды	$\frac{n}{m} M, \text{ т} + \frac{1}{2} \text{O}_2, \text{ г} = \frac{1}{m} M_n \text{O}_m, \text{ т}$	-0,5	1,00	6,62	1,4 ^{9*}	76
Оксиды	$M, \text{ т} + \frac{1}{2} \text{O}_2, \text{ г} = \text{MO}, \text{ г}$	-0,5	0,988	-6,37	0,3	6
Силикаты (мета)	$\frac{n}{m} M, \text{ т} + \text{Si, т} + \frac{3}{2} \text{O}_2, \text{ г} = \frac{1}{m} M_n(\text{SiO}_3)_m, \text{ т}$	-1,5	0,993 ^{10*}	17,92 ^{10*}	0,6 ^{11*}	6

^{1*} За исключением Hg_2Br_2 ($\Delta = 3,69$).^{2*} За исключением Sr^{2+} ($\Delta = -8,1$).^{3*} За исключением Al_2C_3 ($\Delta = 3,31$).^{4*} Указанные значения B_2 относятся к образованию $\frac{1}{2m+1,5n}$ молей кристаллогидрата.^{5*} За исключением $\text{CdSO}_4 \cdot 8/2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta = -54,0$), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta = 11,73$) и $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta = 10,5$).^{6*} Указанное значение B_2 относится к образованию $\frac{1}{0,5m+1,5n}$ молей кристаллогидрата.^{7*} За исключением $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta = 5,4$).^{8*} За исключением $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($\Delta = 1,87$).^{9*} За исключением $3\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\Delta = -12,98$).^{10*} В работе [27] это уравнение применено для метатитанатов.^{11*} За исключением MgSiO_3 ($\Delta = 10,27$).

Т а б л и ц а 38 (окончание)

Группа веществ	Процесс	Δn	A_2	B_2	$\Delta(\Delta Z^{\circ}_{298})$, ккал/моль	Число веществ
Сульфаты	$\frac{n}{m} M, \tau + S, \text{ ромб.} + 2 O_2, \tau = \frac{1}{m} M_n(SO_4)_m, \tau$	-2	0,990	23,53	1,0	19
Сульфиды	$\frac{n}{m} M, \tau + S, \text{ ромб.} = \frac{1}{m} M_n S_m, \tau$	0	0,990	0,17	1,2	18
Фториды	$\frac{1}{m} M, \tau + \frac{1}{2} F_2, \tau = \frac{1}{m} MF_m, \tau$	-0,5	0,980	3,54	0,5 ^{12*}	15
Хлориды	$\frac{1}{m} M, \tau + \frac{1}{2} Cl_2, \tau = \frac{1}{m} MCl_m, \tau$	-0,5	0,985	4,37	0,6 ^{13*}	36
Хлориды	$M, \tau + \frac{1}{2} Cl_2, \tau = MCl, \tau$	0,5	0,980	-6,01	0,5	11
Элементы	$n M, \tau = M_n, \tau$		0,914	-6,3		

^{12*} За исключением PbF_2 ($\Delta = 2,14$).

^{13*} За исключением $CeCl_3$ ($\Delta = 3,0$), Hg_2Cl_2 ($\Delta = 3,30$), UCl_3 ($\Delta = 2,55$).

Т а б л и ц а 39

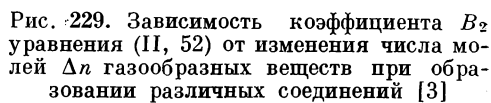
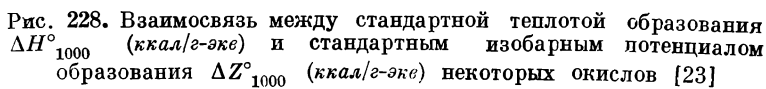
Сопоставление значений стандартных изобарных потенциалов образования ΔZ°_{298} (ккал/моль) некоторых кристаллических хлоридов, рекомендованных в справочнике [3], с вычисленными по уравнению (IX, 20) [25]

Вещество	ΔZ°_{298}		$\Delta \text{лит. —}$ вычисл.	Вещество	ΔZ°_{298}		$\Delta \text{лит. —}$ вычисл.
	по лит. данным	вычислено			по лит. данным	вычислено	
AgCl	-26,224 [3]	-25,53	+0,69	MnCl ₂	-105,5 [3]	-104,82	+0,63
AlCl ₃	-152,2 [3]	-150,60	+1,60	NaCl	-91,785 [3]	-92,39	-0,61
BaCl ₂	-193,8 [3]	-193,74	+0,06	NdCl ₃	-236,65 *** [3]	-236,65 **	0,00
BiCl ₃	-76,23 [3]	-76,14	+0,09	NiCl ₂	-65,1 [3]	-65,62	-0,52
CaCl ₂	-179,3 [3]	-178,40	+0,90	PbCl ₂	-75,04 [3]	-75,82	-0,78
CdCl ₂	-81,88 [3]	-82,86	-0,98	PrCl ₄	-234,5 [3]	-234,44 **	+0,06
CeCl ₃	239,7 * [3]	-242,7	-3,0	SbCl ₃	-77,62 [3]	-76,82	+0,80
CoCl ₂	-67,5 [3]	-67,90	-0,40	SrCl ₂	-186,7 [3]	-186,28	+0,42
CrCl ₂	-85,15 [3]	-84,40	+0,75	TlCl	-44,19 [3]	-43,88	+0,31
CrCl ₃	-118,0 [3]	-119,49	-1,49	UCl ₃	-196,9 [3]	-196,68	+0,22
CuCl	-28,4 [3]	-27,34	+1,06	UCl ₄	-230,0 [3]	-229,96	+0,04
ErCl ₃	-211,4 [29]	-211,42 **	-0,02	UCl ₅	-237,4 [3]	-234,85	+2,55
FeCl ₂	-72,2 [3]	-71,54	+0,66	UCl ₆	-241,5 [3]	-242,10	-0,60
GdCl ₃	-222,5 [29]	-222,44 **	+0,06	VCl ₂	-97 [3]	-97,64	-0,64
HgCl ₂	-45,44 [3]	-45,43	+0,01	VCl ₃	-120 [3]	-121,92	-1,92
Hg ₂ Cl ₂	-50,350 [3]	-53,65	-3,30	YCl ₃	-215,2 [30]	-215,04 **	+0,16
KCl	-97,592 [3]	-98,24	-0,72	ZnCl ₂	-83,225 [3]	-89,24	-0,99
LaCl ₃	-238,3 [29]	-238,34 **	-0,04	ZrCl ₄	-209 [3]	-209,08	-0,08
MgCl ₂	-141,57 [3]	-142,36	-0,79				

* Вычислено по значению $S^{\circ}_{298} = 34,5$ [30].

** Вычислено по уравнению (IX, 22).

*** Вычислено по значению $S^{\circ}_{298} = 13,9$ [30].



1 — сульфаты; 2 — нитраты; 3 — карбонаты; 4 — метасиликаты; 5 — гидроокиси; 6 — окиси; 7 — нитриды; 8 — фториды; 9 — хлориды; 10 — бромиды; 11 — иодиды; 12 — сульфиды; 13 — карбиды; 14 — газообразные гидриды; 15 — для реакции $1/2 M_2$, г = М, г; 16 — для реакции образования MeO , г; 17 — для реакции образования $MeCl$ (F), г.

Радиус кружков соответствует средней погрешности вычислений.

так как возможная неточность значений S_{298}° простых веществ за единичными исключениями составляет величину порядка 0,1 э. е., а неточность значений S_{298}° для соединений в большинстве случаев не превышает 1 э. е., что дает погрешность $\Delta(\Delta Z_{298}^{\circ}) = 0,3 \text{ ккал}$. Иное дело — первый член правой части уравнения (IX, 12): ошибка в значении ΔH_{298}° может

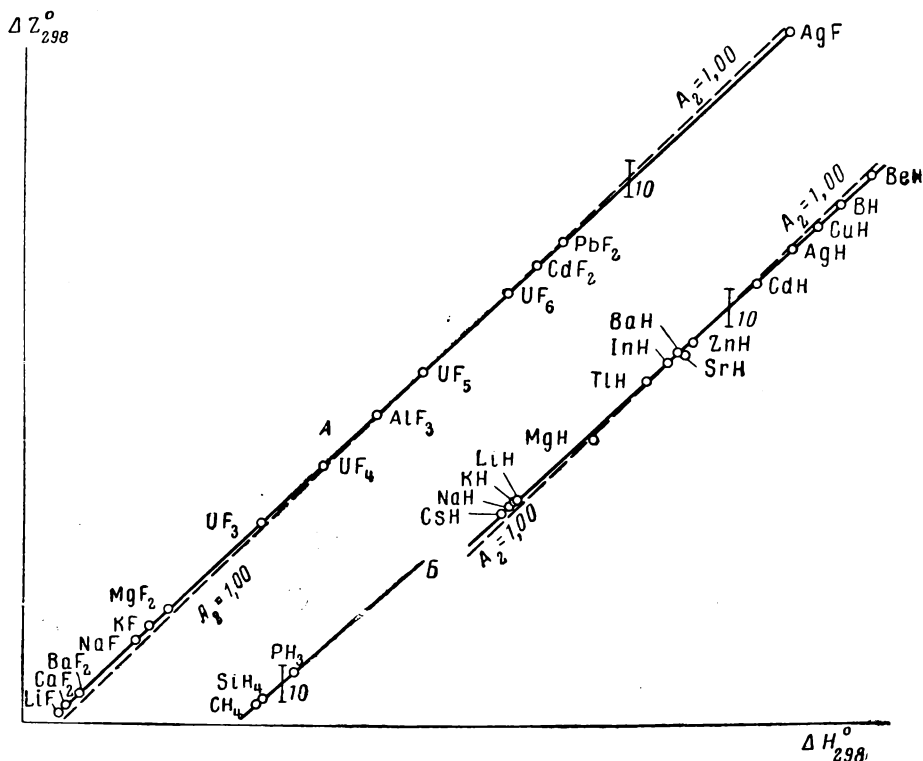


Рис. 230. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/г-эке) и стандартным изобарным потенциалом образования ΔZ_{298}° (ккал/г-эке) некоторых фторидов (А) и гидридов (В) [3]

оказаться очень большой. Это обусловлено многими причинами и, в частности, неточностями, связанными с методикой термохимических измерений, недостаточной чистотой исследуемых препаратов, влиянием степени дисперсности и компактности образцов, возможным накоплением ошибок при использовании закона Гесса и т. д.

При этом анализ цифрового материала (см. [25]) показывает, что точность вычисления ΔZ_{298}° в большинстве случаев определяется не погрешностью уравнения (IX, 20), а недостоверностью значений ΔH_{298}° . Поэтому по мере уточнения данных по тепловым эффектам могут быть уточнены и значения A_2 и B_2 , что приведет к увеличению достоверности предсказанных значений ΔZ_{298}° .

Уточнить величины ΔH_{298}° иногда можно и без постановки соответствующих опытов, в частности, воспользовавшись уравнением (I, 53). В ряде случаев это было осуществлено в работах автора (см., например, [25]).

Из приведенных в табл. 38 данных следует, что в первом приближении для различных процессов можно считать в уравнении (IX, 14) $\beta = \text{const}$ и $\gamma = \text{const}$, т. е. принять величины a и c в уравнении (IX, 13) не зависящими от природы вещества. Это иллюстрируется рис. 229 [24], на котором

радиус точек принят равным указанным в табл. 38 погрешностям соответствующих уравнений. Как видно из чертежа, на графике $B_2 = f(\Delta n)$ точки для различных групп соединений ложатся примерно на одну прямую. Если же принять для различных процессов и $A_2 = \text{const}$, т. е. считать прямые $\Delta Z_{298}^\circ - \Delta H_{298}^\circ$ параллельными, то и это не приводит к грубым ошибкам, что показано на том же чертеже сплошной прямой. Она проведена через точки, соответствующие значениям B_2 , пересчитанным

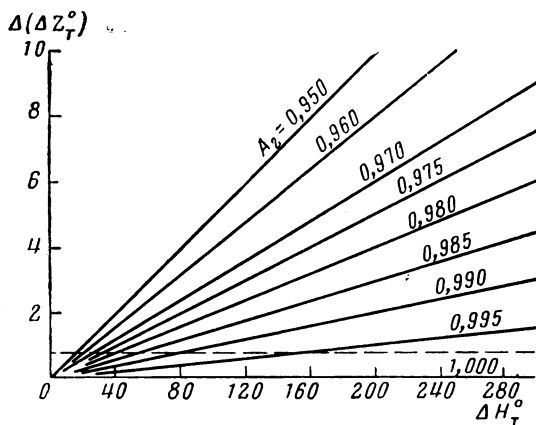


Рис. 231. Влияние погрешности константы A_2 уравнения (IX, 20) на ошибку Δ в значении ΔZ_{298}° (ΔH_{298}°)

для всех групп соединений на значение $A_2 = 0,986$: размер кружков увеличился при этом незначительно. Эта прямая практически проходит через начало координат, т. е. в первом приближении $\gamma(c) = 0$. Таким образом, для ориентировочных расчетов значений ΔZ_{298}° или ΔH_{298}° любых веществ может служить простое уравнение

$$\Delta Z_{298}^\circ = 0,986 \Delta H_{298}^\circ - 9,4 \Delta n. \quad (\text{IX}, 21)$$

Хотя это уравнение в ряде случаев дает удовлетворительные результаты, однако следует подчеркнуть его приближенность, что видно и из

рис. 229; при данном значении Δn центры кружков не совпадают и во многих случаях расположены на значительном расстоянии друг от друга. Иначе говоря, индивидуальные уравнения, приведенные, например, в табл. 38, точнее общего уравнения (IX, 21).

Из экспериментальных данных видно (см. табл. 38), что значение коэффициента A_2 близко к единице, а для некоторых рядов соединений равно единице. Однако это не означает, что в общем случае можно считать $A_2 = 1$ и тем самым пренебречь вторым членом правой части уравнения (IX, 15). Действительно, несовпадение величины A_2 с единицей для многих веществ отвечает значительной погрешности. Это видно из рис. 230, на котором $\Delta H_{298}^\circ - \Delta Z_{298}^\circ$ -зависимость представлена на примере фторидов и газообразных гидридов: даже если провести прямые с коэффициентом $A_2 = 1$ (пунктир) через середины соответствующих прямых, то и тогда отклонения от экспериментальных данных становятся систематическими. На рис. 231 сказанное выше представлено в общем виде [24]: если, например, вместо $A_2 = 0,985$ принять $A_2 = 1$, то это оправдается лишь в тех случаях, когда ошибка в ΔH_{298}° будет больше 1,5 ккал. А последняя величина превышает среднюю погрешность расчета по уравнению (IX, 20), которому соответствует пунктирная прямая на рис. 230 (точки пересечения этой прямой с линиями $A_2 = \text{const}$ соответствуют максимальным значениям ΔH_{298}° , при которых еще можно считать $A_2 = 1$). Правда, во многих случаях погрешность значений ΔH_{298}° такова, что она оправдывает допущение $A_2 = 1$. Однако это допущение в принципе является грубым и по мере уточнения значений ΔH_{298}° круг веществ, для которых оно оправдывается, будет постепенно суживаться.

Приближенность указанного допущения покажем на двух конкретных примерах. Для реакции образования карбонатов ($A_2 = 0,985$) разность $\Delta Z_{298}^\circ - \Delta H_{298}^\circ$ колеблется в пределах от 16,5 до 20,0 ккал, т. е. вопреки

допущению, что $A_2 = 1$, $\Delta Z_{298}^\circ - \Delta H_{298}^\circ \neq \text{const.}$ Действительно, $(B_2)_{\text{ср}} = 18,25 \pm 1,75$, между тем как средняя погрешность вычисления $\Delta_{\text{ср}}$ составляет 1,0 ккал/моль (см. табл. 38).

Если бы для процесса $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2 \text{X}_2 = \text{H}_2\text{X}(\text{г})$, где $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, вместо $A_2 = 0,983$ принять $A_2 = 1$, то это привело бы к ошибке примерно в 0,017 ΔH_{298}° , что соответствует уменьшению точности расчета в 10 раз.

Т а б л и ц а 40

Результаты вычисления значений стандартного изобарного потенциала образования ΔZ_{298}° (ккал/моль) некоторых веществ [28]^{1*}

Вещество	$-\Delta Z_{298}^\circ$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^\circ$
Бромиды		NpBr ₅	~178,3 ^{2*} [31]
AsBr ₃	42,5	PBr ₃ , г	43,8 [33]
AuBr	3,2	PdBr ₂	22,3
AuBr ₃	9,5	PmBr ₃	~208 ^{2*} [31]
BaBr ₂	175	PrBr ₃	181,3 ^{2*}
BeBr ₂	84,7	PtBr	~9,5 [35]
BiBr ₃	58 ^{2*} [31]	PtBr ₂	~20 [35]
CaBr ₂	157 [31]	PtBr ₃	~30 [35]
CdBr ₂	69,5 ^{2*}	PtBr ₄	~36,2 ^{6*}
CeBr ₃	211 ^{2*} [31]	PuBr ₃	181,3
CoBr ₃	52,4	RaBr ₂	~180 ^{2*} [31]
CrBr ₂	74 ^{2*} [31]	SbBr ₃	57,7
CrBr ₃	~91 ^{2*} [31]	ScBr ₃	173,0
CuBr ₂	~27 ^{2*} [31]	SiBr ₄	96,8 [37]
DyBr ₃	~190 ^{2*} [31]	SmBr ₃	~200 ^{2*} [31]
ErBr ₃	~182 ^{2*} [31]	SnBr ₂	60,3
EuBr ₃	~146 ^{2*} [31]	SnBr ₄	76,9
FeBr ₂	56,8 ^{3*}	SrBr ₂	166,0
FeBr ₃	59,5 [32]	TbBr ₃	~193 ^{2*} [31]
FrBr	~93 ^{2*} [31]	TeBr ₄	30,3
GaBr ₃	87,5	ThBr ₄	218,9
GdBr ₃	~196 ^{2*} [31]	TiBr ₂	88 ^{5*}
GeBr ₄ , ж	80 [37]	TiBr ₃	126,5
HfBr ₄	~211 ^{2*} [31]	TiBr ₄	148
HgBr ₂	37,1	TlBr ₃	54,7
HoBr ₃	~187 ^{2*} [31]	TuBr ₃	~182 ^{2*} [31]
InBr ₃	91,6	UBr ₅	~195 ^{2*}
IrBr ₂	~20 ^{2*} [31]	UBr ₆	~201 ^{2*}
LaBr ₃	215 ^{2*}	WBr ₂	16,5
LiBr	81,2	WBr ₃	27,2 ^{2*}
LuBr ₃	~182 ^{2*} [31]	WBr ₄	30,0 ^{2*}
MgBr ₂	119,4	WBr ₅	35,8
MnBr ₂	86,8	WBr ₆	36,5
MoBr ₂	26,3	YBr ₃	187,5 ^{2*}
MoBr ₃	38	ZrBr ₂	115,8
MoBr ₄	42	ZrBr ₃	167,7
MoBr ₅	47	ZrBr ₄	184,3
NaBr	83,5	Газы (одноатомные)	
NdBr ₃	~205 ^{2*} [31]	Dy	-77,4
NiBr ₂	48 ^{5*}	Ce	-75,5
NpBr ₃	167,7	Yb	-77,4
NpBr ₄	175,9		

Примечания см. на стр. 293

Т а б л и ц а 40 (продолжение)

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
Газы (одноатомные)			
In	-77,4	BaJ ₂	148 ^{5*}
Nd	-77,4	BeJ ₂	50,8
Sc	-83,3	CeJ ₃	163,1
Sm	-77,4	CoJ ₂	25,1
Pr	-77,4	CrJ ₂	54,3 [36]
Tb	-77,4	CrJ ₃	48 [36]
U	-114,7	CuJ ₂	2,8
Y	-93,1	DyJ ₃	143,5
Гидриды МН (г)			
AlH	-52,7	ErJ ₃	139,2
BiH	-37,0	EuJ ₃	151 ^{2*} [31]
CH	-132,7	FeJ ₂	30,6
CaH	-52,2	FrJ	~81 ^{2*} [31]
NiH	-85,3	GaJ ₃	52,0
RbH	-27,4	GdJ ₃	146,6
Гидроокиси			
Al(OH) ₃ , аморфн.	272,4	GeJ ₄	43,5 [37]
Ba(OH) ₂	199,7	HgJ ₂ , желт.	24,7 ^{4*}
Ba(OH) ₂ , β	194,8	HgJ ₂ , красн.	25,4 ^{4*}
Be(OH) ₂ , γ	195,5	HoJ ₃	140,8
Bi(OH) ₃	138,6	InJ ₃	55,7
Co(OH) ₂	110,5	IrJ ₂	5 ^{2*} [31]
Co(OH) ₃	145,6	KJ ₃	75,5
Cr(OH) ₃	215,7	LaJ ₃	166,1
CsOH	86,6	LiJ	64,2
Cu(OH) ₂	86,6	LuJ ₃	132,5
Er(OH) ₃	308,5	MgJ ₂	85,6
Fe(OH) ₃	165,9	MnJ ₂	59,4
KOH	93,5	MoJ ₂	12,9
Ni(OH) ₃	131,2	MoJ ₃	16,4
Pd(OH) ₂	71,6	MoJ ₄	19,9
Pd(OH) ₄	128,5	MoJ ₅	20,5
RbOH	88,9	NaJ	68,2
Sn(OH) ₄	229,0	NdJ ₃	157,7
Sr(OH) ₂	208,0	NiJ ₂	21,2
Th(OH) ₄	379,0	NpJ ₃	119,5
Tl(OH) ₃	91,9	NpJ ₄	120 ^{2*}
Zn(OH) ₂	132,6	PJ ₃	10,7
Zn(OH) ₂ , неуст.	132,2	PmJ ₃	155,8 ^{2*} [31]
Zr(OH) ₂	368,8	PrJ ₃	160,8
Иодиды			
AsJ ₃	15,2	PtJ ₄	23,4
AuJ	0,4	PuJ ₃	132,2
		RaJ ₂	~147,4 ^{2*} [31]
		SbJ ₃	~24,3
		SiJ ₄	33,3
		SmJ ₃	152,3
		SnJ ₂	34,9

Т а б л и ц а 40 (продолжение)

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
SrJ ₂	134,4	Кристаллогидраты	
ThJ ₃	198,5	MeCl_m·nH₂O	
ThJ ₄	130,9	AuCl ₃ ·2H ₂ O	125,4
TiJ ₂	61,0	BaCl ₂ ·4H ₂ O	421 ^{2*} [31]
TiJ ₃	80,3	BaCl ₂ ·6H ₂ O	535 ^{2*} [31]
TiJ ₄	102,4	BeCl ₂ ·H ₂ O	180 ^{2*} [31]
TmJ ₃	137,0	BeCl ₂ ·2H ₂ O	243 ^{2*} [31]
UJ ₃	131 ^{2*}	BeCl ₂ ·4H ₂ O	371,0
UJ ₆	134 ^{2*} [31]	BeCl ₂ ·6H ₂ O	493 ^{2*} [31]
WJ ₂	2,1	CaCl ₂ ·H ₂ O	241,6 ^{2*} [31]
WJ ₄	2,2	CaCl ₂ ·2H ₂ O	300 ^{2*} [31]
WJ ₅	-18,7	CaCl ₂ ·4H ₂ O	414,4
YJ ₃	142,3	CaCl ₂ ·6H ₂ O	529,2
ZrJ ₂	89,5	CoCl ₂ ·2H ₂ O	185,3
ZrJ ₃	127,4	CoCl ₂ ·4H ₂ O	301,4
ZrJ ₄	140 ^{2*} [31]	CoCl ₂ ·6H ₂ O	414,9
Ионы (гидратация)		CrCl ₂ ·2H ₂ O	199,4
CNS ⁻	69,3	CrCl ₂ ·3H ₂ O	257,3
ClO ⁻ ₄	48,7	CrCl ₂ ·4H ₂ O	318,7
HCOO ⁻	87,9	CuCl ₂ ·H ₂ O	100 ^{2*} [31]
H ₃ O ⁺	106	CuCl ₂ ·2H ₂ O	155,4
MnO ₄ ⁻	48,9	CuCl ₂ ·4H ₂ O	268 ^{2*} [31]
N ₃ ⁻	-63 [38]	CuCl ₂ ·6H ₂ O	379 ^{2*} [31]
NH ₄ ⁺	75,5	FeCl ₂ ·2H ₂ O	190,6
NO ₃ ⁻	69,3	FeCl ₂ ·4H ₂ O	304,9
OH ⁻	108	FeCl ₂ ·6H ₂ O	419 ^{2*} [31]
SO ₄ ²⁻	233	FeCl ₃ ·2H ₂ O	206 ^{2*} [31]
Карбиды		FeCl ₃ ·6H ₂ O	294 ^{2*} [31]
Li ₂ C ₂	15,4	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	603,3
Na ₂ C ₂	2,1	LiCl·2H ₂ O	209,2
NbC	34,3 [39]	LiCl·3H ₂ O	266,5
Ni ₃ C	-9,6	MgCl ₂ ·6H ₂ O	506 ^{2*} [31]
ThC ₂	44,8	MnCl ₂ ·H ₂ O	165,0
TiC	45 [40]	MnCl ₂ ·2H ₂ O	239,1
WC	9,6	MnCl ₂ ·4H ₂ O	341,1
ZrC	44,8	NdCl ₃ ·6H ₂ O	593,6
Карбонаты		NdCl ₂ ·2H ₂ O	183,2
BeCO ₃	225,8 [41]	NdCl ₂ ·4H ₂ O	298,9
CaCO ₃ ·MgCO ₃	520,0	PrCl ₃ ·H ₂ O	302,6 [29]
CdCO ₃ , аморфн.	159,3	PrCl ₃ ·7H ₂ O	651,7 [29]
CoCO ₃	154,7	PtCl ₄ ·5H ₂ O	336,5
Cs ₂ CO ₃	248,3	RaCl ₂ ·H ₂ O	255 ^{2*} [31]
K ₂ CO ₃	254,0	RaCl ₂ ·4H ₂ O	418 ^{2*} [31]
K ₂ CO ₃ ·CoCO ₃	412,7	RaCl ₂ ·6H ₂ O	556 ^{2*} [31]
MnCO ₃ , осажд.	193,9	SnCl ₂ ·2H ₂ O	188,3
Na ₂ CO ₃ ·CuCO ₃	377,4	SnCl ₂ ·4H ₂ O	300 ^{2*} [31]
Rb ₂ CO ₃	250,0	SnCl ₂ ·6H ₂ O	491 ^{2*} [31]
		SrCl ₂ ·H ₂ O	248,2
		SrCl ₂ ·2H ₂ O	306,1
		SrCl ₂ ·4H ₂ O	416 ^{2*} [31]

Т а б л и ц а 40 (продолжение)

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	533,1	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	737,4
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	390,4	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	855,1
$\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	514,0	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	906,2
$\text{ThCl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	688,4	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	961,6
$\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	746,0	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	646,8
$\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200 ^{2*} [31]	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	873,9
$\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	297,2	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	374,2
$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	412 ^{2*} [31]	$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	329,0
Кристаллогидраты $\text{Me}(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$		$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	511,2
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	179,0	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	679,4
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	290,9	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{I}$	290,3
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	395,7	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{II}$	284,3
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	583,4	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	456,1
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	44,0	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	511,4
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	134,7	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	621,9
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	490,3	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1028
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	257,2	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	749,0
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	432,5	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1169,9
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	397,4	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{зелен.}$	532,6
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	411,4	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	585,5
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	192,8	$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	566,2
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	302,7	$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	626,1
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	416,9	$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	767,1
Кристаллогидраты $\text{Me}_k(\text{SO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$		$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1202
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1777,6	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	756,4
$\text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	322,1	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1000
$\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	379,3	$\text{ZrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	632,7
$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	492,4	$\text{ZrSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	802,8
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1159,6	Нитраты	
$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	530,8	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	63,1
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	586,4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	58,1
$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	568,1	CsNO_3	94,4
$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	629,1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	29,2
$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	687,0	LiNO_3	91,7
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	258,7	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	120,3
$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	425,0	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	57,4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	591,2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	59,5
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	604,4	RbNO_3	93,4
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	663,8	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	70,1
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	720,8	Нитриды	
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	597,5	BN	54,4 ^{2*} [42]
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	660,4	BaN_2	38,0 [43]
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	840,6	Ba_2N	55,1 [44]
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1174	Ba_3N_2	75,7
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	617,6		
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	843,5		
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	702,1		
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1969		

Таблица 40 (продолжение)

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
Be_3N_2	122,5	Cs_2O_2	79,3
CN_4	73,4	Cs_2O_3	86,5
Cd_3N_2	29,3	Cs_2O_4	91,7
CeN	71,3	CuO	30,9 * [54]
CrN	24,7	Cu_2O	34,2 * [54]
Cr_2N	17,7	Dy_2O_3	396,0
Cu_3N	13,2	Ga_2O	75,4 [55]
GaN	20,1	Ga_2O_3	238,1
Ge_3N_4	-1,3	Gd_2O_3	414,1 [56]
InN	-0,8	GeO_2	116,0 [57]
LaN	65,3	GeO_2 , стеклообр.	115,1
Li_3N	41,4	Hg_2O	21,5
Mg_3N_2	98,3	In_2O_3	202,6
Mn_6N_2	47,7	IrO_2	26,9
Mn_8N_2	70,0	J_2O_5	11,5
Sr_3N_2	81,9	K_2O	79,8
TaN	52,0	K_2O_2	103,3
TiN	72,3 [45]	K_2O_4	101,3
Th_3N_4	280,2	La_2O_3	408,7 * [58]
Zn_3N_2	-1,1 [46]	MgO_2	130,9
Оксиды		Mn_2O_3	212,2
Ag_2O_2	8,8	MoO_2	116,8
Al_2O_3 , γ, корунд	365,0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$	148,1
Al_2O_3 , синт. сапфир	380,4 [47]	Nd_2O_3	412,3 * [59]
AmO_2	226,7 [48]	Nd_2O_4	361,3
As_4O_6	273,1	Nd_2O_5	430,1
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	530,0 [49]	P_2O_3	250,1 [60]
$3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	804,5 [49]	P_4O_{10}	653,8
BaO_2	133,6	P_4O_{10} , аморфн.	667,8
Ba_2O	140,4	PdO	13,8
BeO	136,5 * [50]	PrO_2	220,8
BiO	43,2	Pr_2O_3	424,6
BrO_2	-0,7 [51]	Pr_6O_{11}	1318
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	670,9	Pt_3O_4	14,3 [61]
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, стеклообр.	661,9	PuO_2	237,8
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, стеклообр.	808,3	Rb_2O	72,3
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	979,7	Rb_2O_2	84,7
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1145	Rb_2O_3	91,8
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	1722	Rb_2O_4	93,7
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1237	ReO_3	63,1
$\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, стеклообр.	739,9	Re_2O_7	251,2
$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, стеклообр.	1207	Re_2O_8	94,3
CaO_2	139,4	Rh_2O	16,1
CeO_2	246,9 [52]	Rh_2O_3	48,4
Co_3O_4	183,6	RuO_2	39,3
CrO_2	126,2 [53]	SO_3 , легкопл.	87,8
CrO_3	118,5	SO_3 , тугопл.	90,7
Cs_2O	69,3	S_2O_7	148,0
		Sb_2O_{13}	583,9
		SeO_2	41,8
		$\text{SeO}_2 \cdot \text{SO}_3$	134,0

Т а б л и ц а 40 (продолжение)

Вещество	— ΔZ_{298}°	Вещество	— ΔZ_{298}°
Sm_2O_3	396 [62]	HgSO_4	143,1
SrO_2	140,4	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	617,5
Sr_2O	147,4	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	509,3
Tc_2O_7	219,8 [63]	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, \beta$	498,2
ThO_2	280,0 [62]	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, \gamma$	494,9
TiO	117,3 [64]	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, плавл.	496,2
TiO_2 , аморфн.	193,8	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$	544,7
U_3O_8	845,0	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$	596,1 [67]
V_2O_2	186,8	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	597,4
WO_2	123,1	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, плавл.	601,6
W_2O_5	304,8	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$	928,9
Yb_2O_3	413,8 [65]	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	514,7
Окислы (г)		$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SrSO}_4$	633,9
AlO	—38,0	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4$	527,5
AsO	1,6	Li_2SO_4	315,9
BiO	—11,1	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	589,6
CrO	—57,8	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$	620,6
CuO	—28,2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4$	516,3
GaO	—58,8	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$	514,3
InO	—83,5	Na_2SeO_4	231,9
MnO	—27,8	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$	868,0
PO	15,9	PbSeO_4	123,0 ^{7*}
SbO	—38,1	$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2$	516,3
SeO	—14,05	Rb_2SO_4	313,6
TeO	—47,1	$\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$	499,0
TiO	—36,1	$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	344,6
VO	—46,6	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	548,9
Силикаты (мета)		Ti_2SO_4	195,9
BaSiO_3	339,1	$\text{U}(\text{SO}_4)_3$	510,3
FeSiO_3	256,1	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	544,4
Li_2SiO_3 , стеклообр.	352,6	Сульфиды, селениды, теллуриды	
MnSiO_3 , стеклообр.	275,8	Ag_2Se	2,9
MnSiO_3 , родонит	283,3 [66]	Al_2Se_3	133,6 [69]
Na_2SiO_3 , стеклообр.	340,9	Al_2Te_3	77,2 [69]
PbSiO_3 , аморфн.	285,9	As_2S_2	31,2
SrSiO_3	350,7	As_2S_3	34,1
ZnSiO_3	274,6	As_2Se_3	133,6 [69]
Сульфаты, селенаты		B_2S_3	55,9
Ag_2SeO_4	70,0	BaS	104,8
BaSeO_4	253,7	BaSe	73,3
BeSO_4	259,6	BeS	55,2
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	617,5	Bi_2Se_3	13,2 [70]
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	507,3	CS_2	80,0
$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$	517,2	CeS	118,0 [34]
Cu_2SO_4	153,9	CeS_2	152
FeSO_4	194,8	Ce_2S_3	295,2

Т а б л и ц а 40 (продолжение)

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
Ce ₃ S ₄	416,6 [34]	PtS	20,4
CoS, осажд.	19,8	PtS ₂	27,3
Co ₂ S ₃	50,0	Rb ₂ S	82,2
CoSe	9,7	ReS ₂	43,5
CoTe	8,7	RuS ₄	47,3
CuSe	14,9	Sb ₂ S ₃ , осажд.	35,1
Cu ₂ Se	5,3	Sb ₂ S ₃ , черн.	42,7
FeS, β	21,0	SiS ₂	34,0
FeS ₂ , марказит	36,2	SrS	106,8
FeSe	17,7	SrSe	77,7
FeTe	18,2	Th ₂ S ₃	258,9
GaS	45,8 [71]	Tl ₂ S	20,4
GaSe	34,4 [71]	Tl ₂ Se	17,6
GaTe	28,1 [71]	Tl ₂ Te	6,8
Ga ₂ S ₃	135,0 [71]	ZnS	44,7
Ga ₂ Se ₃	103,4 [71]	ZnSe	33,5
Ga ₂ Te ₃	63,9 [71]		
HgSe	5,0	Фториды	
InSe	27,8 [71]	AuF	14 2* [31]
In ₂ Se ₃	80,9 [71]	AuF ₃	71,0 [75]
InTe	22,6 [71]	BeF ₂	225 2* [24]
In ₂ Te ₃	46,7 [71]	BiF ₃	200 2* [31]
IrS ₂	29,4	CeF ₄	419 [76]
Ir ₂ S ₃	50,0	CoF ₂	148,7
K ₂ S	98,8	CoF ₃	170,3
K ₂ S ₄	111,2	CrF ₂	170,3
K ₂ Se	79,4	CrF ₃	249,3
LaS ₂	154,8	CsF	120,8
La ₂ S ₃	303,2	CuF	45,52* [31]
MgS	81,0	CuF ₂	114,3 5*
MgTe	49,3	FeF ₂	150 2* [31]
MnS, красн.	46,9	FrF	116 2* [31]
MnS, зелен.	48,8 [72]	GaF ₃	225 6*
MoS ₃	60,1	HgF ₂	94 2* [31]
Na ₂ S	88,1 8*	InF ₃	230 2* [31]
Na ₂ S ₃	28,0	Na ₃ AlF ₆	720,8
Na ₂ Se	82,0	NiF ₂	149,2
Na ₂ Te	83,0	NpF ₃	340,9
Na ₂ Te ₂	100,4	NpF ₄	403,2
NiS, α	18,2	PbF ₄	203,7
NiS, осажд.	17,2	PrF ₄	383 [76]
Ni ₂ S ₂	42,6	PuF ₃	357 [73]
NiSe	9,7	RaF ₂	277 2* [31]
NiTe	8,7	RbF	125,1
Nd ₂ S ₃	278,5	SbF ₃	186 5*
OsS ₂	34,3	SCF ₃	352 2* [31]
PbSe	17,6	SnF ₂	145 2* [31]
PbTe	17,1		

Т а б л и ц а 40 (продолжение)

Вещество	— ΔZ_{298}°	Вещество	— ΔZ_{298}°
SrF ₂	277,4	NpCl ₄	214,9
ThF ₄	453,3	NpCl ₅	219,1
TiF ₂	187,0	PdCl ₂	36,0
TiF ₃	298,1	PmCl ₃	235,0
TiF ₄	348,4	PrCl ₃	240,7
TiF	66 ^{2*} [31]	PtCl	13,1
TiF ₃	123,5 [75]	PtCl ₂	26,2
UF ₄	437 ^{2*} [31]	PtCl ₃	36,0
YF ₃	364,4 ^{6*} [77]	PtCl ₄	44,4
ZnF ₂	165 ^{9*} [73]	PuCl ₃	213,4
ZrF ₂	218,3	RaCl ₂	197 ^{6*}
ZrF ₃	332,5	RbCl	97,0
ZrF ₄	368 ^{2*} [31]	RhCl	11,4
Хлориды		RhCl ₂	26,7
AmCl ₃	233,7 [78]	RhCl ₃	42,1
AuCl	3,9	RuCl ₃	48,9
AuCl ₃	14,8	ScCl ₃	204,0
BCl ₃	99,2 [79]	SeCl ₄	25,6
BeCl ₂	111,7	SmCl ₂	183,9 [81]
CrCl ₃	85,0 [32]	SmCl ₃	232,9
CsCl	97,6	SnCl ₂	73,6
CuCl ₂	39,7	TbCl ₃	224,8
DyCl ₃	217,2	TeCl ₄	57,1
EuCl ₃	230,3	ThCl ₄	263,2 [82]
FeCl ₃	81,3 ^{10*}	TlCl ₃	69,5
FrCl	98 ^{2*} [31]	TmCl ₃	212,9
GaCl ₃	110,4	WCl ₂	28,7
GeCl ₄	103 [37]	WCl ₄	52,4
HgCl ₂	45,0 ^{4*}	WCl ₅	60,9
HoCl ₃	216,2	WCl ₆	71,0
InCl	39,5	YbCl ₂	173,0 [81]
InCl ₂	76,8	YbCl ₃	212,2
InCl ₃	113,4	ZrCl ₂	134,1
IrCl	17,6	ZrCl ₃	191,7
IrCl ₂	33,4	ZrCl ₄	211,0
IrCl ₃	47,5	Хлориды (ж)	
KCl·AgCl	123,2	Al ₂ Cl ₆	274,0
KCl·MgCl ₂	243,0	BCl ₃	91,6 [83]
LiCl	91,9	PCl ₃	69,7
LuCl ₃	211,4	PCl ₅	92,0
MnCl ₃	103 ^{5*}	PbCl ₄	63,0 [84]
MoCl ₂	34,6	SCl ₂	19 [82]
MoCl ₃	46,0 ^{2*} [31]	SCl ₄	1,0
MoCl ₄	60,3	S ₂ Cl ₂	9,1
MoCl ₅	67,5	S ₂ Cl ₄	9,4
MoCl ₆	62,4	SbCl ₅	86,1
NpCl ₃	199,6		

Таблица 40 (продолжение)

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
SeCl ₂	12,6	BaBr ₂ ·6H ₂ O	518 ^{2*} [31]
VCl ₄	122,7	Ba(COO) ₂	307 [90]
Хлориды (фториды)		Ba(ClO ₃) ₂	135,4
MeCl (F), г		BaF ₂ ·BaCl ₂	491,6 [67]
AlCl	10,8	BaH ₂	30,9
AlF	52 [86]	BaHPO ₄	435,8
BCl	-18,5	BaO·Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	587,3 [49]
BF	23,1	BaO·Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O	620,4 [49]
BaCl	-17,5	BaO·Al ₂ O ₃ ·7H ₂ O	929,6 [49]
BaF	14,8	2BaO·Al ₂ O ₃ ·5H ₂ O	977,4 [49]
BiF	-0,9	7BaO·6Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	534,3 [49]
CaCl	-0,6	BaSO ₃	264,5
CaF	15,1	BaSiO ₄	471,0
CuF	-37,1	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	768,4
GaCl	-2,8	Ba ₃ Bi ₂	-126,2 [89]
MgCl	4,1	Ba ₃ (PO ₄) ₂	946,5
NaCl	78,0	Be ₂ SiO ₄	208,7 [15, 16]
NaF	76,6	BeMoO ₄	306,6
NiCl	-8,7	CFCl ₃ , г	60 [91]
SbF	6,0	CF ₂ Cl ₂ , г	101 [91]
SrCl	-2,8	CF ₃ Cl, г	159 [91]
SrF	10,9	CH ₂ CF ₂	67 [92]
TlF	38,4	C ₂ F ₄ , г	140 [92]
Хлориды (г)		1,2-C ₂ F ₄ Cl ₂	191 [91]
CrCl ₄	103,4	C ₂ F ₆ , г	250 [91]
SbCl ₅	73,8	CaBr ₂ ·H ₂ O	221 ^{2*} [31]
SeCl ₂	21,5	CaBr ₂ ·2H ₂ O	277 ^{2*} [31]
TiCl	-113,6	CaBr ₂ ·4H ₂ O	380 ^{2*} [31]
Элементы		Ca(COO) ₂	299,6 [90]
(nM, т) = M _n , г		Ca(H ₂ PO ₄) ₂	697,2 [99]
B ₂	-107,5	CaN ₆	-39 [38]
Cd ₂	-40,4	Ca(NO ₂) ₂	147,6
Hg ₂	-18,5	CaOCl ₂	162,0
Pb ₂	-50,3	CaWO ₄	368,2
S ₂	-21,0	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	747,3
S ₆	-16,8	Cd(CNS) ₂	6 [94]
S ₈	-16,8 [87]	Ce ₃ H ₈ , т	130,0
Sb ₄	-33,3	ClO, г	-31,8
Прочие соединения		ClO ₃ , г	-45,9
AgClO ₃	-13,5	Cl ₂ O ₇ , г	-95,4
AgClO ₄	-15,9	CoBr ₂ ·2H ₂ O	169 ^{2*} [31]
AgF·2H ₂ O	160 ^{2*} [31]	CoBr ₂ ·4H ₂ O	182 ^{2*} [31]
Ag ₂ MoO ₄	178,8 [89]	CoH, т	-0,7
Al ₂ Se, г	-175,1 [70]	CoH ₂ , т	0,7
AsH ₃ , г	-32,8	Co(HCOO) ₂	175,4 [15, 16]
B ₄ H ₁₀ , т	73,7	Co(JO ₃) ₂	85,0
BaBi	39,6 [89]	Cr(CO) ₆	254,7 [94]
BaBr ₂ ·4H ₂ O	404 ^{2*} [31]	Cr ₇ H ₂ , т	-5,8
		CsH, т	8,6 [95]
		CsN ₃	-11,8 [96]

Т а б л и ц а 40 (продолжение)

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
CuCl ₂ ·CuO	70,0	MoO ₃ ·H ₂ O	225,1
CuMoO ₄	204,6	NF ₃ , г	8,0
CuWO ₄	227,7	NH ₄ F	81,8
FeBrCl ₂	73,8 [97]	NH ₄ HSO ₃	138,9
FeMoO ₄	235,1	NH ₄ HSO ₄	194,4
FePO ₄	276,6	NH ₄ N ₃	-63 [38]
FeWO ₄	251,5	NH ₄ NO ₃	43,7
GeBr ₂ , г	-34,3	(NH ₄) ₂ CrO ₄	214
GeBr ₄ , г	90 [37]	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	339,6
HReO ₄	156,1 [63]	(NH ₄) ₂ HPO ₄	300,3
H ₂ B ₄ O ₇	624,7	(NH ₄) ₂ SO ₃	147,9
H ₂ SO ₄ , ж	144,2	(NH ₄) ₂ SO ₄ ·SrSO ₄	628,8
H ₂ SiO ₃	243,4	(NH ₄) ₃ AsO ₄	215,5
H ₃ AsO ₄	179,3	(NH ₄) ₃ PO ₄	306,9
H ₃ BO ₃	228,7	NO ₃ , г	-31,6
H ₃ PO ₂ , т	120,0	N ₂ O ₃ , г	-43,2
H ₃ PO ₃	200,7	N ₂ O ₄ , г	-31,8
H ₃ PO ₄	269,0	N ₂ O ₅ , т	-23,1
H ₄ P ₂ O ₇	478,8	N ₃ , г	-119 [96]
H ₄ SiO ₄	298,6	NaClO ₂	57,5
InSb	8,5 [98]	NaClO ₃	65,7
KF·4H ₂ O	142 ^{2*} [31]	NaClO ₄	67,4
KH, т	9,2 [95]	NaH, т	9,0 [95]
KHCO ₃	207,3	NaHS	51,0
KHSO ₄	249,4	NaHSO ₄	241,9
KNH ₄ CrO ₄	257,3	NaJ·H ₂ O	127 ^{2*} [31]
KNO ₂	63,2	NaJ·3H ₂ O	234 ^{2*} [31]
KTcO ₄	197,4 [63]	NaNO ₂	70,6
KVO ₄	245,1	NaPO ₃	270,5
K ₂ CrO ₄	307,1	Na ₂ B ₄ O ₇	733,9
K ₂ Cr ₂ O ₇	446,2	Na ₂ CrO ₄	294,4
K ₂ Cu(CO ₃) ₂	384,5	Na ₂ HPO ₃	314,5
K ₂ SO ₃	249,1	Na ₂ HPO ₄	338,1
La ₃ H ₈	339 ^{11*}	Na ₂ PbO ₃	188,0
LiHS	54,5 [99]	Na ₂ S ₂ O ₃	249,2
LiNO ₂	81,2	Na ₂ S ₂ O ₆	366,1
Li ₃ As	30,1 [89]	Na ₂ SnO ₃	258,0
Li ₃ Bi	38,9 [89]	Na ₃ AsO ₄	341,1
Li ₃ Sb	76,7	Na ₃ PO ₄	434,8
MgBr ₂ ·H ₂ O	185 ^{2*} [31]	Na ₄ P ₂ O ₇	717,3
MgBr ₂ ·2H ₂ O	244 ^{2*} [31]	NiH, т	-2,0
MgBr ₂ ·4H ₂ O	363 ^{2*} [31]	NiH ₂ , т	-3,3
Mg(COO) ₂	277,2 [90]	Ni(HCOO) ₂	174,3 [15, 16]
MgCrO ₄	295,1	PH ₄ Br	5,6
MgO·MgCl ₂	294,1	PH ₄ Cl	16,9
MgSO ₃	223,5	PH ₄ J	-7,9
Mg ₃ As ₂	-80,1 [100]	POBr ₃ , т	102,9 [33]
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	683,5	POCl ₃ , т	123,0 [70]
Mg ₃ (PO ₄) ₂	910,5	PbCl ₂ ·PbO	128,4

Таблица 40 (окончание)

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
PbCl ₂ ·2PbO	177,6	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	751,9
PbCl ₂ ·3PbO	225,8	Sr ₃ (PO ₄) ₂	935,9
PbCrO ₄	195,9	ThH ₄ , т	23,6
PbMoO ₄	239,6	TiSi	39 [102]
PbOHNO ₃	76,5	TiSi ₂	42 [102]
PbSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄	411,7	Ti ₃ Si ₅	145 [102]
PbS ₂ O ₃	141,7	TiBrO ₃	217,8
PbSiO ₄ , аморфн.	285,9	Tl ₂ CrO ₄	197,5 [103]
Pd ₂ H, т	4,1	UD ₃ , т	16,5 [104]
PuD ₂ , т	25,6 [101]	UH ₃ , т	15,8 [104]
PuH ₂ , т	27,5 [101]	UT ₃ , т	16,7 [104]
RbH, т	8,1 [95]	VOCl ₃ , т	150,8
RbHCO ₃	206,5	W(CO) ₆ , г	197,4 [94]
RbHSO ₄	246,2	WO ₃ ·H ₂ O	247,5
RbN ₃	-14	Zn ₂ SiO ₄	337,0
SO ₂ Cl ₂ , ж	72,9	Zn ₃ As ₂	28,6 [100]
SbOCl	80,1	Zn ₃ P ₂	97 [46]
Sr(COO) ₂	307,0 [90]	ZrOCl ₂ ·2H ₂ O	375,5
SrF ₂ ·SrCl ₂	481,4 [67]	ZrOCl ₂ ·3 ¹ / ₂ H ₂ O	452,3
SrJ ₂ ·4H ₂ O	223 2* [31]	ZrOCl ₂ ·6H ₂ O	604,6
SrHPO ₄	401,8	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	713,9
SrH ₂	32,3	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	388,8
Sr(NO ₃) ₂	186,0	ZrO(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	444,7
SrSi	111,4	ZrO(NO ₃) ₂ ·3 ¹ / ₂ · ·H ₂ O	477,4
SrSi ₂	147,9	ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	614,5
SrWO ₄	373,9	ZrO(OH) ₂	309,8
Sr ₂ SiO ₄	494,4		

1* Для тех веществ, для которых в справочнике [3] значения ΔH_{298}° отсутствуют, даны ссылки на работы, из которых взяты эти величины. В единичных случаях (они отмечены звездочкой) расчет произведен по значениям ΔH_{298}° , которые представляются более точными, чем рекомендованные в работе [3].

2* Рассчитано по величине ΔH_{298}° , найденной по графику $\Delta H_{II} = f(\Delta H_I)$ (см. табл. 13).

3* Если принять $\Delta H_{298}^{\circ} = -58,7$ [32], то получим $\Delta Z_{298}^{\circ} = -55,5$.

4* $(\Delta H_{пл})_{298}$ для Hg принята равной 0,5 ккал/г-атом.

5* Рассчитано по величине ΔH_{298}° , скорректированной по графику $\Delta H_{II} = f(\Delta H_I)$.

6* Если принять $\Delta H_{298}^{\circ} = -44,0$ [35], то получим $\Delta Z_{298}^{\circ} = -38,8$.

7* В работе [68] была найдена величина $\Delta Z_{298}^{\circ} = -119,0$.

8* В работе [74] рекомендуется значение $\Delta Z_{298}^{\circ} = -86,52$.

9* Если принять $\Delta H_{298}^{\circ} = -160$ [73] вместо -382 [3], то получим $\Delta Z_{298}^{\circ} = -117$.

10* Если принять $\Delta H_{298}^{\circ} = -93,4$ [32], то $\Delta Z_{298}^{\circ} = -78,9$.

11* Приближенный расчет.

Для некоторых групп веществ рекомендация $A_2 \approx 1$ (см. табл. 38) является следствием не только недостаточной точности значений ΔH_{298}°

Результаты вычисления значений стандартного изобарного потенциала образования ΔZ_{298}° (ккал/моль) некоторых вольфраматов, молибдатов, силикатов и титанатов *

Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$
BaMoO ₄	350 [118]	CuSiO ₃	214,7 [27]	Na ₂ TiO ₃	356,9 [27]
BaSiO ₃	363,3 [37]	CuTiO ₃	230,2 [27]	NiMoO ₄	226,5 [118]
BaWO ₄	377,9 [118]	CuWO ₄	223,1 [118]	NiSiO ₃	257,3 [27]
Ba ₂ SiO ₄	482,0 [27]	FeMoO ₄	235,3 [118]	NiTiO ₃	253,2 [27]
BeMoO ₄	293,6 [118]	FeSiO ₃	252,1 [27]	NiWO ₄	248 [118]
BeWO ₄	318,9 [118]	FeWO ₄	252 [118]	PbMoO ₄	236,4 [118]
CaMoO ₄	345,8 [118]	Fe ₂ TiO ₄	347,1 [27]	PbTiO ₃	256,1 [27]
CdMoO ₄	238,3 [118]	K ₂ SiO ₃	342,5 [27]	Pb ₂ TiO ₄	312,7 [27]
CdWO ₄	258,5 [118]	K ₂ TiO ₃	359,6 [27]	RaMoO ₄	351,9 [118]
CoMoO ₄	224,0 [118]	Li ₂ SiO ₃	360,8 [27]	RaWO ₄	380,4 [118]
CoSiO ₃	243,6 [27]	Li ₂ TiO ₃	377,2 [27]	SrSiO ₃	362,3 [27]
CoTiO ₃	259,0 [27]	MgMoO ₄	314,3 ** [118]	SrWO ₄	372,8 [27]
CoWO ₄	239 [118]	MgWO ₄	337,7 [118]	Sr ₂ SiO ₄	488,8 [27]
Co ₂ SiO ₃	336,0 [27]	MnMoO ₄	267,5 [118]	ZnMoO ₄	249,4 [118]
Cs ₂ TiO ₃	353,1 [27]	MnTiO ₃	301,8 [27]	ZnTiO ₃	281,2 [27]
CuMoO ₄	202,7 [118]				

* При вычислении ΔZ_{298}° использовано значение ΔH_{298}° из указанных работ.

** В работе [119] найдено значение $\Delta Z_{298}^{\circ} = -315,1$, что хорошо согласуется с результатом вычисления по уравнению (IX,20).

(а поэтому и неточности значений ΔZ_{298}°), но и результатом объединения в одну группу разнородных веществ. С другой стороны, если в одну группу объединены близкие по свойствам вещества, то в этом случае $A_2 \approx 1$. Примером таких веществ являются хлориды лантанидов. Для них переход от общего уравнения для хлоридов $\Delta Z_{298}^{\circ} = 0,985 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} + 4,37$ (см. табл. 38) к уравнению

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 1,00 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} + 17,65 \quad (\text{IX},22)$$

приводит к уменьшению $\Delta_{\text{ср}}$ от 0,25 до 0,07 ккал.

Хотя уравнение (IX,9) позволяет рассчитать любую из входящих в него величин (если известна другая), однако наибольшее практическое значение оно имеет для расчета ΔZ , так как эту величину найти гораздо труднее, чем ΔH . Об этом можно судить хотя бы по следующим данным: если величина ΔH_{298}° известна примерно для 2,5 тысяч неорганических соединений, то лишь меньше чем для одной трети из них известны одновременно и изобарные потенциалы образования.

По уравнению (IX,20) были вычислены значения ΔZ_{298}° образования тех веществ, для которых известны теплоты образования, но отсутствуют значения стандартной энтропии, найденные по опытным данным.

Вычисленные величины приведены в работах [25] и [28]. Эти данные помещены в табл. 40 (см. также табл. 41). Погрешность расчета для хлоридов, бромидов и иодидов меньше 1 ккал, для фторидов, вероятно, несколько больше. Для многих из этих веществ расчет осуществлен по уравнению (IX,24). Для остальных веществ к более точным результатам привело использование уравнения, выражающего взаимосвязь между ΔZ_{298}° и ΔH_{298}° для соединений, близких по свойствам к рассматриваемым. В тех случаях, когда для реакции образования соединения величина Δn отли-

чалась от значения, соответствующего данному ряду веществ, в постоянную B_2 уравнения (IX,20) вносилось соответствующее изменение (это относится, например, к таким веществам, как NH_4F , KHSO_3 и т. д.).

В работе [25] вычисленные ранее значения ΔZ_{298}° сравнивались с данными, заимствованными из литературы последних лет или же с рассчитанными по недавно опубликованным данным. Среднее расхождение между предсказанными и «измеренными» значениями для вновь изученных веществ меньше 1,2 ккал.

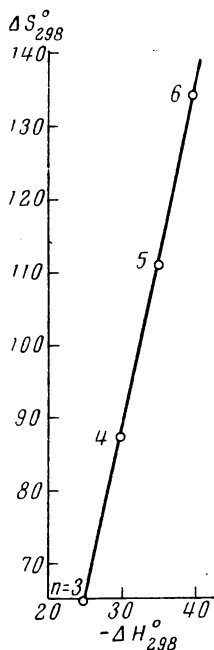


Рис. 232. Взаимосвязь между стандартной теплотой ΔH_{298}° (ккал/моль) и изменением стандартной энтропии ΔS_{298}° (э. е.) при образовании некоторых n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ [129]

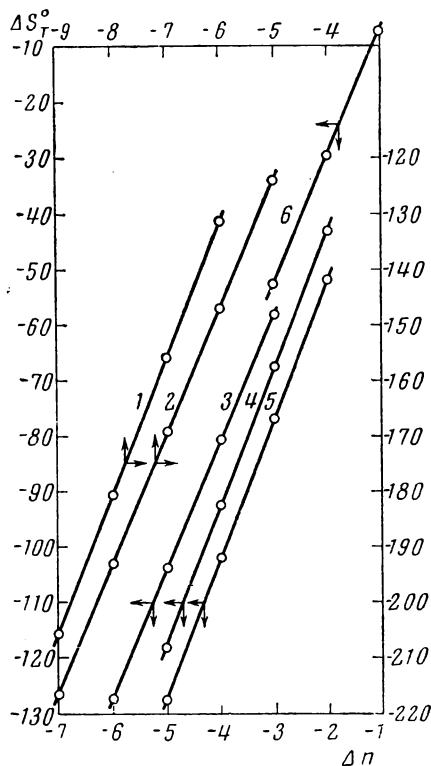


Рис. 233. Зависимость изменения энтропии ΔS_T° (э. е.) при образовании различных углеводородов из простых веществ от изменения числа молей Δn газообразных веществ в этих процессах [129]
1 — n -алканы, $T = 298^\circ\text{K}$; 2 — n -моноалкилциклогексаны, $T = 298^\circ\text{K}$; 3 — арены, $T = 298^\circ\text{K}$; 4 — 1-алкены, $T = 900^\circ\text{K}$; 5 — n -алканы, $T = 1200^\circ\text{K}$; 6 — 1-алкины, $T = 298^\circ\text{K}$

Выше возможность применения уравнения (IX,20) была показана на примерах неорганических веществ. Для органических соединений, если их рассматривать по гомологическим рядам, описываемые соотношения упрощаются [26]. Это обусловлено тем, что в отличие от неорганических веществ в пределах данного гомологического ряда (если исключить первые его члены) можно пренебречь особенностями каждого соединения, поскольку оно отличается от другого на одну и ту же группу. Это проявляется в аддитивности стандартных теплот образования. Поэтому уравнение (IX,11) превращается в зависимость

$$\Delta S = a\Delta n + c, \quad (\text{IX},23)$$

а уравнение (IX,14) принимает вид ¹

$$\Delta Z = \Delta H + \beta \Delta n + \gamma. \quad (\text{IX},24)$$

Поэтому для гомологических рядов зависимости $\Delta S - \Delta H$ и $(\Delta S - \Delta Z)$ не дают большого разброса точек (ср. рис. 232 с рис. 227), что подтверждается также данными, приведенными на рис. 233.

Объединение второго и третьего членов первой части уравнения (IX, 24) в отличие от неорганических соединений здесь в общем случае исключено, если отвлечься от того, какова доля этих слагаемых в общей сумме, так как не представляется возможным записать реакцию образования гомологов данного ряда таким образом, чтобы значения Δn были одинаковы для всех членов ряда.

Так как в каждом гомологическом ряду последующее соединение отличается от предыдущего на одну и ту же группу атомов, то в первом приближении можно принять, что при данной температуре и данном агрегатном состоянии численное значение коэффициентов α (β) не зависит от вида ряда. Действительно, например, согласно литературным данным, при 25° С для всех гомологических рядов углеводородов $\alpha = 23,4$.

Таким образом, независимость значения коэффициента α в уравнении (IX,11) от вида ряда является следствием того, что ΔZ , ΔH и ΔS относятся к величинам, которые описываются уравнением (I,91).

Постоянные c в уравнениях (IX,11) для разных гомологических рядов имеют различные значения, так как именно они отражают особенности строения данного гомологического ряда. В этом проявляется отличие гомологических рядов от ранее рассмотренных, где фактор структуры не имел первостепенного значения и можно было считать $c = 0$ (см. рис. 229). В то же время данные, приведенные в работе [26], наглядно иллюстрируют чувствительность энтропии к особенностям внутренней структуры веществ.

Хотя на практике область применения уравнения (IX,9) ограничена, как правило, вычислением ΔZ по ΔH , однако возможны случаи расчета величин теплот образования различных веществ по их изобарным потенциалам. Так, уравнение (IX,9) можно использовать для вычисления значений ΔH реакций, осуществляемых в гальванических элементах, не измеряя температурных коэффициентов электродвижущих сил, т. е. не прибегая к уравнению

$$\Delta H = 23064 m \left(T \frac{\partial E}{\partial T} - E \right), \quad (\text{IX},25)$$

где m — число грамм-эквивалентов, соответствующее протеканию процесса.

В табл. 42 приведены значения ΔH_{298}° , вычисленные по соответствующим уравнениям вида (IX,20) на основании значений ΔZ_{298}° .

Уравнение (IX,20) было широко использовано при составлении справочника [116] (см. также [117]) и применено в ряде работ [27, 80, 118, 119, 132].

Что касается возможности использовать найденные (по ΔH) значения ΔZ для расчета энтропий неизученных веществ, то в общем случае она ограничена невысокой точностью результатов (см. также стр. 277 и рис. 227). Однако этот путь оценки значений S не исключен. Так, в недавно опубликованной работе [120] с помощью предложенного автором уравнения $\Delta Z_{298}^\circ = 0,990 \Delta H_{298}^\circ + 0,17$ [24] было вычислено значение ΔS_{298}° для реакции образования Al_2S_3 , а по ней — величина $(S_{298}^\circ)_{\text{Al}_2\text{S}_3} = 30,61$ э. е. Для сравнения укажем, что по Истману та же величина равна 30,65 э. е. [20].

¹ В этом случае из уравнения (IX,23) следует постоянство значений (при $T = \text{const}$) ΔS для реакций типа изомеризации или [гидрирования (см. [104a])].

^{2*} Для процесса гидратации иона в бесконечно разбавленном растворе.

Можно было бы привести еще много других примеров применения (IX, 9). Так, данные, найденные в работе [121] для моногалогенидов хрома и в [112] для комплексов никеля с моноэтиламином, хорошо описываются этим уравнением.

Остановимся на возможности некоторого уточнения результатов расчета по уравнению (IX,20). Переход от уравнения (IX, 20), объединяющего различные вещества (например все двухвалентные хлориды), к уравнениям, объединяющим более сходные вещества (например только хлориды подгруппы бериллия), в принципе должен привести к повышению точности результатов вычисления.

То же относится и к уравнению, объединяющему все соединения данного вида. Так, средняя ошибка вычисления по уравнению

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 1,00 \Delta H_{298}^{\circ} - 13,24 \quad (\text{IX},26)$$

велика ($\Delta_{\text{ср}} = 1,4$), вероятно, потому, что оно было использовано для расчета ΔZ_{298}° самых разнообразных кислородных соединений, различающихся по структуре, характеру связи, валентному состоянию и т. д.

Использование этого пути уточнения, к сожалению, во многих случаях ограничено недостаточной надежностью значений ΔH_{298}° . Однако там, где возможно, этот путь дает существенный выигрыш точности. Приведем несколько примеров.

Если вместо уравнения (IX,20), коэффициенты которого приведены в табл. 38, для возгонки элементов подгруппы лития воспользоваться уравнением

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 0,953 \Delta H_{298}^{\circ} - 6,00, \quad (\text{IX},27)$$

то для этих элементов ошибка вычисления $\Delta_{\text{ср}}$ уменьшится с 1,2 до 0,2 ккал.

Более чем в два раза увеличит точность расчета ΔZ_{298}° для процесса гидратации одновалентных ионов переход к уравнению

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 0,887 \Delta H_{298}^{\circ} + 5,4. \quad (\text{IX},28)$$

Применение для $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вместо общего уравнения (IX, 24) соотношения

$$\Delta Z^{\circ} = 0,971 \Delta H^{\circ} + 7,8 \quad (\text{IX},29)$$

позволяет уменьшить $\Delta_{\text{ср}}$ с 7 до 1 ккал.

Ошибку расчета можно несколько уменьшить, если вместо общего уравнения для окислов применить для высших окислов уравнение

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 0,98 \Delta H_{298}^{\circ} - 15,0. \quad (\text{IX},30)$$

Еще один пример. При сопоставлении значений ΔZ_{298}° и ΔH_{298}° для соединений, образованных водородом и элементами одной и той же подгруппы элементов (подгруппы кислорода), находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, получим уравнение

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 0,983 \Delta H_{298}^{\circ} - 3,16, \quad (\text{IX},31)$$

приводящее к погрешности всего в 0,01 ккал.

Следует, однако, подчеркнуть, что в большинстве случаев точность данных все еще недостаточно велика для того, чтобы переход к индивидуальным уравнениям давал бы существенный выигрыш в точности.

Рис. 234 иллюстрирует на рассмотренном примере переход от одного к нескольким сопоставлениям в рядах сходных веществ.

Приближенные уравнения (IX,9) и (IX,20) справедливы не только для реакций образования различных веществ, а поэтому и для химических реакций вообще, но и для других процессов. Так, возможно их применение

ние к процессам гидратации, в частности к гидратации ионов (в последнем случае для того, чтобы одно уравнение применить к ионам различного заряда, величины ΔZ и ΔH должны быть отнесены к 1 *г-иону*.) Уравнение, предложенное С. И. Дракиным [124, 125], можно рассматривать как видоизмененное уравнение вида (IX, 9) в применении к процессам гидратации ионов в бесконечно разбавленном растворе. Уравнение (IX, 9) действительно и для чисто физических процессов, например для испарения и возгонки. Так, для возгонки элементов можно воспользоваться зависимостью

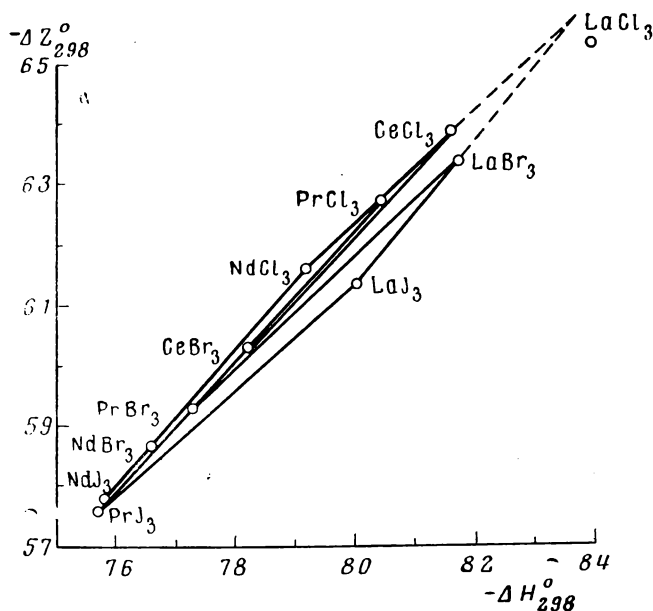


Рис. 234. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298}° (ккал/г-экв) и изобарными потенциалами образования ΔZ_{298}° (ккал/г-экв) галогенидов некоторых лантанидов [123]

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 0,980 \Delta H_{298}^{\circ} - 7,84. \quad (\text{IX}, 32)$$

Средняя погрешность вычисления по этому уравнению для 54 элементов составляет 0,7 ккал.

В заключение отметим, что частному случаю уравнения (IX, 9), когда в нем коэффициент $A_2 = 1$ (коэффициент B_2 пропорционален изменению числа молей газообразных реагентов), отвечает правило Н. И. Кобозева [126]. Из изложенного видно, что это правило в первом приближении соблюдается для гомологических рядов¹. Если значения A_2 и B_2 близки соответственно к единице и к нулю, то можно говорить о возможности применения принципа Бертелло, что будет справедливо для всех веществ при 0° K [см. уравнение (IX, 13)].

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ

В этом разделе будет рассмотрено применение соотношения (III, 1) для приближенного расчета температурной зависимости теплот образования на примере гомологических рядов углеводов [128].

Для рассматриваемого свойства это соотношение имеет вид

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = A_3 \Delta H_{T_1}^{\circ} + B_3, \quad (\text{IX}, 33)$$

где $\Delta H_{T_1}^{\circ}$ и $\Delta H_{T_2}^{\circ}$ — теплоты образования углеводов данного гомологического ряда при двух значениях температуры. Так как наиболее

¹ К несколько более точным результатам приводит соотношение $\Delta S_{298}^{\circ} = 26 \Delta n + \frac{3 \Delta n}{|\Delta n|}$, предложенное для реакций между органическими соединениями, протекающими в газовой фазе (при $\Delta n \neq 0$) [127].

надежными являются значения ΔH_{298}° , то уравнение (IX, 33) в дальнейшем целесообразно использовать в виде

$$\Delta H_T^\circ = A_3 \Delta H_{298}^\circ + B_3. \quad (\text{IX}, 34)$$

Рис. 235 иллюстрирует это уравнение на примере некоторых моноалкилциклогексанов.

Как и следовало ожидать, на каждой прямой, соответствующей уравнению (IX, 34), точка для первого члена ряда выпадает, причем отклонение оказывается тем значительнее, чем больше температура T отличается

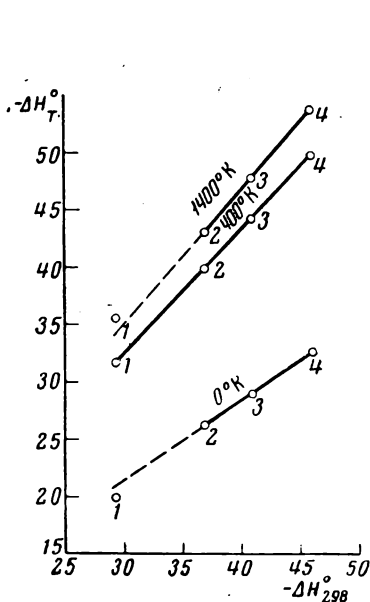


Рис. 235. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH° (ккал/моль) некоторых n -моноалкилциклогексанов при $298,16^\circ \text{K}$ и при T ($^\circ \text{K}$) [129]

1 — циклогексан; 2 — метилциклогексан; 3 — этилциклогексан; 4 — n -пропилциклогексан

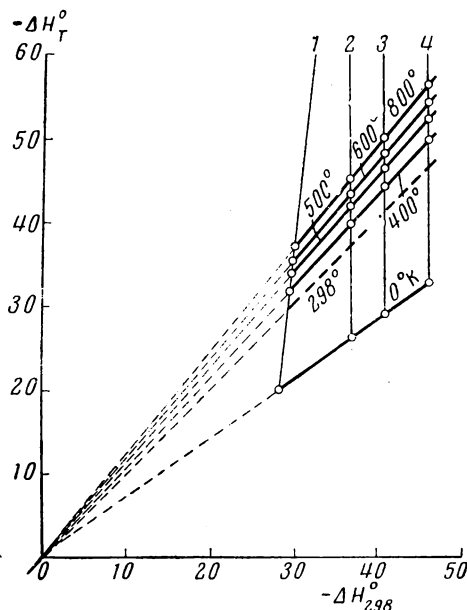


Рис. 236. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH° (ккал/моль) некоторых n -моноалкилциклогексанов при $298,16^\circ \text{K}$ и при T ($^\circ \text{K}$) [129]

1 — циклогексан; 2 — метилциклогексан; 3 — этилциклогексан; 4 — n — пропилциклогексан

от 298°K . Однако эти отклонения устраняются при рассмотрении нескольких изотерм; в этом сказывается родственность соединений данного гомологического ряда. Последнее приводит к тому, что изотермы, — если ограничиться не очень широким интервалом температур, — пересекаются примерно в одной точке (см. рис. 236). Как видно из чертежа, точки, выпадающие на рис. 235, хорошо ложатся на прямую, если для циклогексана принять наклонную линию. В то же время то, что эта линия, подобно остальным, является именно прямой, свидетельствует о сходстве циклогексана с другими углеводородами этого ряда. Из рис. 236 видно также, что в первом приближении все изотермы (за исключением 0°K) пересекаются в одной точке. Это свидетельствует о примерном подобии изменения ΔH° от T для различных членов ряда, которое несколько нарушается лишь при очень низких температурах. Как и следовало ожидать, наклон прямых в пределах каждого ряда закономерно изменяется с температурой. Что касается характера расположения точек на прямых, то он определяется характером изменения ΔH с n . В простейшем случае, т. е. когда действительно уравнение (I, 91), точки лежат на равном расстоянии; это и наблюдается для высших гомологов.

Погрешности значений ΔH_{298}° образования некоторых газообразных углеводородов (первая строчка) и средняя погрешность значений ΔH_T° (ккал/моль) в интервале 400—1000° К, вычисленных по уравнению (IX, 34) (вторая строчка) [128]

Гомологический ряд	n									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>n</i> -Алканы	0,12 0,20	0,14 0,20	0,16 0,19	0,16 0,21	0,19 0,19	(0,19) —	(0,20) —	(0,22) —	— —	— —
2-Метилалканы	—	—	0,13 0,13	0,20 0,06	0,25 0,10	0,30 0,10	0,31 0,07	— —	— —	— —
3-Метилалканы	—	—	—	—	0,23 0,24	0,30 0,06	0,27 0,08	— —	— —	— —
2,2-Диметилалканы	—	—	—	0,25 0,08	0,23 0,07	0,32 0,08	0,24 0,07	— —	— —	— —
2,3-Диметилалканы	—	—	—	—	0,24 0,50	0,30 0,48	0,36 0,49	— —	— —	— —
1-Алкены	— 0,28	0,12 0,27	0,19 0,23	0,43 0,22	0,44 0,22	0,44 0,22	(0,45) —	(0,46) —	(0,48) —	0,5 —
2-Метил-1-алкены	—	—	0,26 0,25	— 0,20	— 0,20	— —	— —	— —	— —	— —
1-Алкины	0,19 0,25	0,21 0,20	0,21 0,24	0,50 0,23	— —	— —	— —	— —	— —	— —
<i>n</i> -Моноалкилбензолы	—	—	—	—	0,12 0,70	0,15 0,39	0,20 0,22	0,20 0,17	0,31 0,18	0,37 0,18
<i>n</i> -Моноалкилциклопентаны	—	—	—	0,18 +0,76	0,20 0,10	0,25 0,08	0,30 0,08	0,36 0,08	— —	— —
<i>n</i> -Моноалкилциклогексаны	—	—	—	—	0,19 0,90	0,25 0,22	0,37 0,26	0,30 0,30	0,33 0,28	— —
<i>транс</i> -2-Алкены	—	—	0,24 0,25	0,26 0,26	0,53 0,27	— —	— —	— —	— —	— —
<i>цис</i> -2-Алкены	—	—	0,30 0,16	0,26 0,10	0,53 0,16	— —	— —	— —	— —	— —
1,2-Диены	— —	— 0,13	0,14 0,16	— 0,10	— —	— —	— —	— —	— —	— —

Вычисление по уравнению (IX, 34) для четырех *n*-моноалкилциклогексанов привело к среднему отклонению от значений ΔH , рекомендованных в [129], равному 0,26 ккал/моль.

Чтобы оценить точность результатов вычисления, на которую влияют как погрешность метода расчета, так и ошибочность величин ΔH_{298}° и ΔH_T° [129], в табл. 43 приведены значения вероятной неточности рекомендованных величин ΔH_{298}° (первые строчки). В скобки заключены значения, вычисленные по уравнению (I, 91). Как видно из этой таблицы, для четырех *n*-моноалкилциклогексанов $\Delta_{\text{ср}}$ в интервале 400—1000° К даже несколько меньше погрешности величин ΔH_{298}° . А ведь последние величины являются наиболее достоверными, так как на рекомендованные в литературе значения ΔH_T° при высоких температурах накладываются погрешности в температурной зависимости теплоемкости соответствующих углеводородов.

Существующий в настоящее время фонд данных по зависимости ΔH° от T позволил применить уравнение (IX, 34) для 14 гомологических рядов. Расчет был произведен в интервале 400—1000° К, так как, хотя при

более высоких температурах точки удовлетворяют уравнению (IX, 34) (см., например, рис. 235)¹, однако при $T > 1000^\circ \text{K}$ отклонение изотерм от общей точки пересечения становится значительным. Это обстоятельство, обусловленное как возможным уменьшением подобия в ходе кривых (ΔH° , T), так и меньшей точностью высокотемпературных значений ΔH° , не позволяет распространить на $T > 1000^\circ \text{K}$ расчет значений ΔH_T° , основанный на использовании схода изотерм в одну точку².

Координаты точки пересечения изотерм данного гомологического ряда определялись по уравнению

$$x = \frac{\Delta H_T^\circ - A_3 \cdot \Delta H_{298}^\circ}{A_3 - 1}, \quad (\text{IX}, 35)$$

вытекающему из (IX, 34) при исключении B_3 .

Чтобы установить, к какой погрешности приводит допущение о пересечении изотерм в одной точке, после нахождения среднего из всех значений x вычислялись величины ΔH_T , а затем и $\Delta_{\text{ср}}$. Расчет ΔH_T° осуществлялся по тому же уравнению.

$$\Delta H_T^\circ = (A_3)_T \cdot \Delta H_{298}^\circ + x [(A_3)_T - 1]. \quad (\text{IX}, 36)$$

Для вычисления x и ΔH_T° необходимо располагать также значениями A_3 , выражающими наклон соответствующей изотермы. Для n -алканов, 1-алкенов, 1-алкинов, n -моноалкилбензолов, n -моноалкилциклопентанов, n -моноалкилциклогексанов зависимость $A_3 = \varphi(T)$ была найдена по значениям инкрементов в величинах ΔH_T° , рекомендованных в сводке [129]. Та же зависимость использована и для 2,2-диметилалканов и *транс*-2-алкенов. Для 2-метилалканов, 3-метилалканов и *цис*-2-алкенов приняты несколько иные значения A_3 , так как они, по-видимому, приводят к более точным результатам; по крайней мере, они лучше согласуются с данными, рекомендованными в сводке [129]. Так, если, например, для четырех 2-метилалканов $\Delta_{\text{ср}}$ в интервале $400\text{--}1000^\circ \text{K}$ при принятой зависимости $A_3\text{--}T$ составляет 0,11 ккал ($x = 4,2$), то использование зависимости $A_3\text{--}T$ по данным, рекомендованным в сводке [129] для перечисленных выше рядов, приводит к $\Delta_{\text{ср}} = 1,27$ ккал ($x = 3,9$), т. е. увеличивает погрешность вычисления на целый порядок. Для 2,3-диметилалканов достижение максимальной точности потребовало принятия индивидуального хода зависимости A_3 от T .

Зависимость A_3 от T изображена на рис. 237. При вычислениях принимались во внимание значения ΔH_T° только тех углеводородов, у которых число атомов углерода не превышает величины, начиная с которой рекомендуемые в литературе значения ΔH_T° вычислялись по уравнению (I, 91).

Для удобства определения значений A_3 зависимость A_3 от T целесообразно выразить в аналитической форме. Характер этой зависимости позволяет представить ее в виде приближенного уравнения

$$\frac{A_3 - 1}{T - 298} = y = \alpha - \beta T, \quad (\text{IX}, 37)$$

значения констант которого для n -алканов, 2,2-диметилалканов, 1-алкенов, 2-метил-1-алкенов, 1-алкинов, n -моноалкилбензолов, n -моноалкилциклопентанов, n -моноалкилциклогексанов, *транс*-2-алкенов $\alpha = 88 \cdot 10^{-5}$

¹ Из рис. 235 следует, что уравнением (IX, 34) можно было бы воспользоваться вплоть до температуры 1500°K , которой ограничиваются известные значения ΔH° для большинства изученных углеводородов.

² Однако сохраняется возможность воспользоваться закономерным изменением коэффициента A_3 с T (см. главу XI), что позволило бы уточнить результаты излагаемого расчета.

Погрешности значений ΔH_T° , вычисленных по уравнению (IX, 34) [128]

Гомологический ряд	Число веществ ^{1*}	x	Δ , ккал ^{**}	
			средняя	максимальная
<i>n</i> -Алканы	5	0	0,20	—0,57
2-Метилалканы	4	4,2	0,11	—0,29
3-Метилалканы	2	—5,1	0,07	—0,31
2,2-Диметилалканы	3	8,3	0,07 ^{3*}	+0,17 ^{3*}
2,3-Диметилалканы	2	40	0,48	—0,87
1-Алкены	4	24	0,22	+0,60
2-Метил-1-алкены	2	19	0,20	+0,53
1-Алкины	3	55	0,22	+0,65
<i>n</i> -Моноалкилбензолы	4 ^{4*}	37	0,20	—0,55
<i>n</i> -Моноалкилциклопентаны	4	14,3	0,09	+0,27
<i>n</i> -Моноалкилциклогексаны	4	2,5	0,26	—0,81
<i>транс</i> -2-Алкены	2	22	0,26	+0,71
<i>цис</i> -2-Алкены	2	31	0,13	+0,33
1,2-Диены	2	58	0,13	+0,36

^{1*} Первые гомологи исключены.^{2*} $\Delta = \Delta H_{\text{вычисл}} - \Delta H_{[129]}$.^{3*} Для 2,2-диметилбутана приняты значения ΔH , приведенные в работе [130], что приводит к уменьшению погрешности $\Delta_{\text{ср}}$ от 0,49 до 0,07 ккал.^{4*} Ряд начат с этилбензола.

и $\beta = 0,058 \cdot 10^{-5}$; для 2-метилалканов, 3-метилалканов, *цис*-2-алкенов, 1,2-диенов $\alpha = 74 \cdot 10^{-5}$ и $\beta = 0,050 \cdot 10^{-5}$; для 2,3-диметилалканов $\alpha = 46 \cdot 10^{-5}$ и $\beta = 0,033 \cdot 10^{-5}$.

Как видно из рис. 238, уравнение вида (IX, 37) удовлетворительно воспроизводит экспериментальные данные; даже в худшем случае, т. е. для 2,3-диметилалканов при 400° К, применение этого уравнения для трех изученных углеводородов приводит к значениям $\Delta_{\text{ср}} = +0,21$ и $\Delta_{\text{макс}} = +0,26$ ккал.

Результаты вычислений приведены в табл. 44, в которой они сравниваются с рекомендованными значениями ΔH_T° [129, 130].

Из табл. 43 и 44 видно, что для всех гомологических рядов погрешность результатов расчета не превышает предполагаемой неточности значений ΔH_{298}° ¹. Средняя ошибка для 43 углеводородов составляет 0,20 ккал/моль. Если же ограничиться интервалом 400—800° К, то ошибка вычисления уменьшится примерно вдвое, так как для всех углеводородов максимальное расхождение приходится на $T = 900$ и 1000° К.

Таким образом, хотя применение уравнения (IX, 36) связано с дополнительной по сравнению с уравнением (IX, 34) погрешностью, о чем свидетельствует непостоянство значений Δ для каждого углеводорода и прохождение величины Δ (с температурой) через нуль, однако результаты вычисления по уравнению (IX, 36) являются все же вполне удовлетворительными. Вероятно, в дальнейшем удастся несколько повысить точность расчета: для этого необходимо увеличить число изученных углеводородов

¹ Хотя в работе [131] для *n*-алканов $\log A_3 = \varphi(T)$ несколько отличается от изображенного на рис. 237, однако результаты практически не изменились, так как в [131] было принято и несколько иное значение x ($x = 2,8$; $\Delta_{\text{ср}} = 0,19$; $\Delta_{\text{макс}} = 0,54$).

(в частности, в рядах 3-метилалканы, 2,3-диметилалканы), а также увеличить достоверность известных значений ΔH_T° , и в частности ΔH_{298}° . Возможно, что для тех или иных гомологических рядов все это отразится на зависимости $A_3 = \varphi(T)$.

Степень сходства углеводородов гомологических рядов проявляется в значениях x (см. третью графу табл. 44). Так, они близки для n -алканов и 2-метилалканов, для 1-алкинов и 1,2-диенов. По значению x можно заключить, чем 1-алкены несколько ближе по свойствам к *транс*-2-алке-

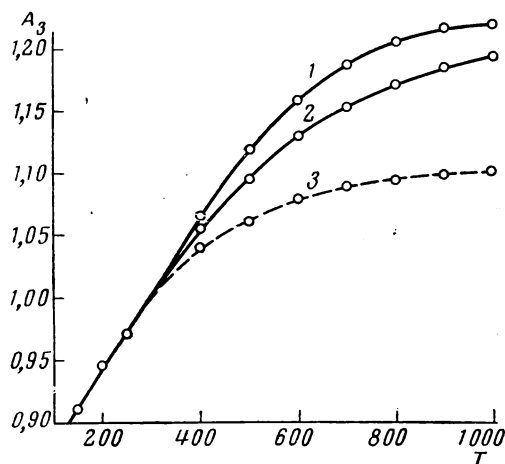


Рис. 237. Зависимость коэффициента A_3 уравнения (IX, 34) от температуры T ($^\circ\text{K}$) для различных гомологических рядов углеводородов [129]

1 — n -алканы, 2,2-диметилалканы, 1-алкены, 2-метил-1-алкены, 1-алкины, n -моноалкилбензолы, n -моноалкилциклопентаны, n -моноалкилциклогексаны, *транс*-2-алкены; 2 — 2-метилалканы, 3-метилалканы, *цис*-2-алкены, 1,2-диены; 3 — 2,3-диметилалканы

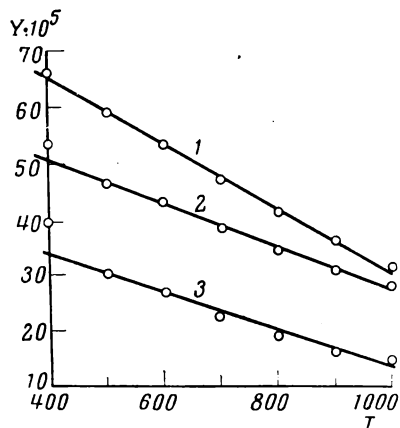


Рис. 238. Зависимость величины $y = (A_3 - 1)/(T - 298)$ в уравнении (IX, 37) от температуры T ($^\circ\text{K}$) для различных гомологических рядов углеводородов [128]

1 — n -алканы, 2,2-диметилалканы, 1-алкены, 2-метил-1-алкены, 1-алкины, n -моноалкилбензолы, n -моноалкилциклопентаны, n -моноалкилциклогексаны, *транс*-2-алкены; 2 — 2-метилалканы, 3-метилалканы, *цис*-2-алкены, 1,2-диены; 3 — 2,3-диметилалканы

нам, чем к *цис*-2-алкенам. Значения x для алканов, алкенов и алкинов соответствуют последовательности изменения свойств при переходе от одного гомологического ряда к другому. Отличие значений x для 2,3-диметилалканов от других алканов, по-видимому, в значительной степени обусловлено недостаточной точностью ΔH_T° для них; об этом свидетельствует и повышенная $\Delta_{\text{ср}}$ для веществ этого гомологического ряда.

Наряду с вычислениями для всех рассмотренных гомологических рядов были построены графики (в масштабе 1 $\text{ккал} = 5$ мм), аналогичные приведенным на рис. 236. Рассмотрение этих графиков позволяет высказать некоторые дополнительные соображения.

Для первых членов каждого ряда при всех температурах точки хорошо ложатся на прямые линии. Это непосредственно видно из рис. 239, на котором изображены линии, подобные прямой 1 на рис. 236.

Отклонение линий первых гомологов от вертикали для ряда веществ не очень велико. Так, оно незначительно для 2-метилпропана, 3-метилпропана, 2,2-диметилпропана и 2,3-диметилпропана, т. е. для веществ, которые сравнительно мало отличаются от последующих членов ряда; для ацетилена незначительность отклонения связана с небольшим изменением ΔH° с изменением температуры. Отклонения велики для цикlopentана и циклогексана. Для n -моноалкилбензолов отклонение, уменьшающееся с ростом n , распространяется на три первых члена ряда, что,

по-видимому, связано с резким отличием фенильной группы от алкильного радикала. Для остальных гомологических рядов отклонения от вертикали ограничиваются первым членом, так как хотя для этана переход от наклонной к вертикальной прямой и уточняет расчет, однако, по-видимому, лишь при высоких температурах это уточнение превосходит погрешность значений ΔH_T° .

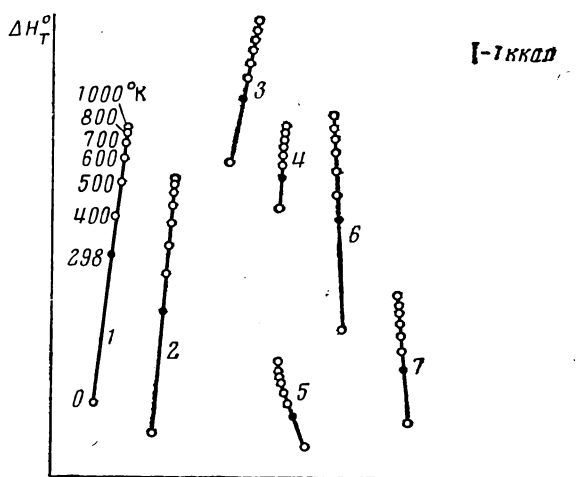


Рис. 239. Зависимость теплот образования ΔH_T° (ккал/моль) первых членов некоторых гомологических рядов от температуры T (°K) [129]

1 — циклопентан; 2 — циклогексан; 3 — бензол; 4 — этен;
5 — метан; 6 — 2,2-диметилпропан; 7 — 2-этилпентан

Таким образом, применение уравнения (IX,36) для первых членов многих гомологических рядов дает удовлетворительные результаты. Это непосредственно видно из табл. 45: для 10 углеводородов из 15 погреш-

Т а б л и ц а 45

Погрешности вычисления по уравнению (IX,36) для первых членов различных гомологических рядов углеводородов [128]

Углеводород	Δ , ккал*		Углеводород	Δ , ккал*	
	средняя	максимальная		средняя	максимальная
Метан	-0,66	-0,85	Бензол	-0,70	1,19
2-Метилпропан	-0,13	-0,19	Толуол	0,39	-0,83
2-Метилпентан	0,24	0,42	Циклопентан	0,76	1,17
2,2-Диметилпропан	0,08	0,21	Циклогексан	0,90	1,15
2,3-Диметилбутан	0,50	-0,97	транс-2-Бутен	0,25	0,59
Этен	0,28	+0,73	цис-2-Бутен	0,16	0,34
2-Метилпропен	0,25	+0,66	Пропадиен	0,13	0,31
Этин	0,25	+0,72			

* $\Delta = \Delta H_{\text{вычисл}} - \Delta H_{\text{опытн.}}$

ность вычисления не отличается от указанной в табл. 43. Все это свидетельствует о том, что распространение уравнения (IX,34) на углеводороды, для которых уравнение (I,91), выражающее аддитивность свойств,

совершенно неприменимо, в ряде случаев может привести к удовлетворительным результатам.

Прямые для 3-метилпентана, этена, этина, бензола (толуола и этилбензола), циклопентана, *цис*-2-бутена, *транс*-2-бутена и 1,2-пропадиена наклонены к оси абсцисс, подобно прямой для циклогексана (см. рис. 236). Прямые для метана (этана), 2-метилпропана, 2,2-диметилпропана и 2,3-диметилбутана имеют противоположный наклон. И в том, и в другом случае степень отклонения прямых от вертикали неодинакова, поскольку свойства первых гомологов в различной степени отличаются от свойств остальных членов ряда. Первый случай связан с ускоренным (по сравнению с остальными гомологами) изменением ΔH_T° в зависимости от изменения температуры, второй — с замедленным изменением ΔH_T° с T ; эта разница обусловлена различным ходом температурной зависимости энтальпии у первых членов гомологических рядов.

Для всех гомологических рядов точки при 0° К ложатся на прямую линию. Хотя, вероятно, ход кривой $A_3 = \varphi(T)$ при $T < 298^\circ \text{ К}$ не будет одинаковым для всех гомологических рядов, однако отсутствие экспериментальных данных не позволяет с достаточно высокой точностью установить эту зависимость для различных рядов. Тем не менее для приближенных вычислений можно воспользоваться зависимостью, представленной на рис. 237 (на основании данных для n -алканов). Для гомологических рядов, у которых ход изменения A_3 с T одинаков с этим ходом, при высоких температурах результаты будут вполне удовлетворительными. Об этом можно судить по следующим данным: среднее отклонение от значений, рекомендованных в [129] для низших n -алканов ($n = 2 \div 5$; 12 точек), составляет всего 0,12 ккал/моль, для 2,2-диметилпропана (2 точки) — 0,07 ккал. Для 2-метилалканов ($n = 4$ и 5; 4 точки) $\Delta_{\text{ср}} = 0,07$. Таким образом, для всех семи углеводородов, для которых известны значения ΔH_T° при $T < 298^\circ \text{ К}$ [129], $\Delta_{\text{ср}} = 0,10$ ккал/моль. Эту величину следует признать незначительной, тем более, что два из перечисленных углеводородов являются первыми членами соответствующих гомологических рядов.

Следовательно, для вычисления значений ΔH_T° при низких температурах не только для n -алканов, но и для других гомологических рядов можно воспользоваться приближенным уравнением

$$A_3 = 0,82 + 0,0006 T, \quad (\text{IX}, 38)$$

соответствующим пунктирной прямой на рис. 237.

Для упрощения вычислений описанный метод можно сочетать с первым методом сравнительного расчета. Для рассматриваемого свойства первому методу отвечает уравнение

$$\Delta H_{\text{II}}^\circ = A_1 \Delta H_{\text{I}}^\circ + B_1, \quad (\text{IX}, 39)$$

где $\Delta H_{\text{I}}^\circ$ и $\Delta H_{\text{II}}^\circ$ — теплоты образования углеводородов в двух гомологических рядах при данной температуре. Записав (IX,39) для $T = 298,16^\circ \text{ К}$ и приняв в качестве стандартного ряда n -алканы, получим

$$\Delta H_{298}^\circ = A_1 (\Delta H_{298}^\circ)_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} + B_1. \quad (\text{IX}, 40)$$

Если сравнивать углеводороды данного ряда с n -алканами, начиная со второго члена ряда (например, пропен с этаном, бутен с пропаном и т. д.), то, учитывая близость свойств большинства гомологических рядов, можно принять $A_3 = 1$, т. е. использовать уравнение (IX,40) в виде

$$\Delta H_{298}^\circ \approx (\Delta H_{298}^\circ)_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} + B_1. \quad (\text{IX}, 41)$$

Погрешности вычисления по уравнению (IX,41) [128]

Гомологический ряд	Число веществ ^{1*}	B_1	Δ , ккал ^{2*}		Δ_1^{3*}
			средняя	максимальная	
2-Метилалканы	4	-16,55	0,14	0,29	-2,29
3-Метилалканы	2	-25,85	0,15	0,18	-2,72
2,2-Диметилалканы	3	-24,05	0,32	0,49	-2,27
2,3-Диметилалканы	2	-26,85	0,5	0,5	-2,25
1-Алкены	4	25,05	0,10	0,20	-5,34
2-Метил-1-алкены	2	11,41	0,25	0,25	-2,44
1-Алкины	3	64,60	0,13	0,30	-7,48
<i>n</i> -Моноалкилбензолы	3	26,75	0,06	0,10	-3,09 ^{4*}
<i>n</i> -Алкилциклопентаны	4	-5,25	0,09	0,30	-4,68
<i>n</i> -Алкилциклогептаны	4	-16,10	0,33	0,65	-4,56
<i>транс</i> -2-Алкены	2	12,45	0,20	0,20	-1,82
<i>цис</i> -2-Алкены	2	13,40	0,16	0,17	-2,82
1,2-Диены	2	59,30	0,30	0,30	-4,51

^{1*} Первый гомолог не учитывался; для *n*-моноалкилбензолов не учитывались первые два гомолога.

^{2*} $\Delta = \Delta H_{\text{вычисл.}} - \Delta H_{[129]}$.

^{3*} Для первого гомолога.

^{4*} Для толуола.

Результаты, приведенные в табл. 46, свидетельствуют о достаточной точности расчета по уравнению (IX,41) ¹.

В последней графе табл. 46 приведены величины погрешности вычисления для первых членов ряда. Они, естественно, значительно больше величин, приведенных в табл. 44. Изменение условий сопоставления (например сдвиг стандартного ряда на один углеводород или же отказ от допущения $A_3 = 1$) в данном случае существенно не сказывается на повышении надежности расчета. Лишь путем сопоставления данного ряда с близким ему можно получить более точные результаты (см. табл. 46). Так, применение уравнения

$$\Delta H_{\text{гекс}} = \Delta H_{\text{пент}} - 10,84, \quad (\text{IX},42)$$

в котором сравниваются теплоты образования *n*-моноалкилциклопентанов с теплотами образования *n*-моноалкилциклогексанов, дает для пяти изученных углеводов (включая и первые гомологи) $\Delta_{\text{ср}} = 0,21$. При этом для каждого из десяти веществ погрешность вычисления по уравнению (IX,42) лежит в пределах неточности экспериментальных данных. Для сравнения укажем, что отклонение от уравнения аддитивности теплот образования для циклогексана составляет более 1,2 ккал/моль и для метилциклогексана — более 0,8 ккал/моль.

Комбинируя уравнения (IX,36), (IX,37) и (IX,41), получим приближенное уравнение

$$\Delta H_T^\circ = 1 + (\alpha - \beta T)(T - 300)[(\Delta H_{298}^\circ)_{n-C_nH_{2n+2}} + B_1 + x] - x, \quad (\text{IX},43)$$

позволяющее найти значения ΔH_T° углеводорода любого из рассмотренных гомологических рядов в интервале температур 298—1000° К по теп-

¹ Возможность принять в (IX,39) $A_1 = 1$, разумеется, не распространяется на другие гомологические ряды; так, для газообразных *n*-спиртов $\Delta H_{298}^\circ = -1,115 (\Delta H_{298}^\circ)_{n-C_nH_{2n+2}} - 34,5$; здесь значительное отклонение A_1 от единицы обусловлено сопоставлением полярных соединений с неполярными.

Результаты вычисления значений стандартных теплот образования ΔH (ккал/моль) некоторых углеводородов [128]

Углеводород	T, °K							
	298,16	400	500	600	700	800	900	1000
2-Метиллоктан	56,51	57,8	62,3	64,3	65,8	67,0	67,8	68,5
2-Метилнонан	61,44	65,0	67,7	69,9	71,5	72,7	73,7	74,7
2-Метилдекан	66,37	70,2	73,1	75,5	77,2	78,5	79,5	80,3
2-Метилундекан	71,29	75,4	78,5	81,0	82,8	84,3	85,3	86,2
2-Метилдодекан	76,22	80,6	83,9	87,2	88,5	90,1	91,2	92,1
2-Метилтридекан	81,15	85,8	89,3	92,2	94,2	98,8	97,0	98,0
2-Метилтетрадекан	86,07	91,0	94,7	97,7	99,9	101,6	102,8	103,9
2-Метилпентадекан	91,00	96,1	100,2	103,3	105,6	107,4	108,7	109,8
3-Метиллоктан	56,00	59,3	61,9	63,9	65,4	66,5	67,4	68,1
3-Метилнонан	60,85	64,4	67,2	69,4	70,9	72,2	73,1	73,9
3-Метилдекан	65,81	69,6	72,6	75,0	76,7	78,0	79,0	79,8
3-Метилундекан	70,74	74,8	78,0	80,5	82,3	83,8	84,9	85,7
2,2-Диметилгептан	59,05	62,4	65,0	67,1	68,6	69,6	70,1	70,3
2,2-Диметиллоктан	64,01	67,7	70,6	72,9	74,5	75,5	76,2	76,4
2,2-Диметилнонан	68,94	72,9	76,1	78,6	80,3	81,5	82,2	82,4
2,3-Диметилгептан	55,98	59,8	61,8	63,7	64,6	65,1	65,6	65,8
цис-2-Гептен	16,76	19,3	21,3	22,9	24,1	25,0	25,6	26,2
цис-2-Октен	21,60	24,4	26,6	28,4	29,6	30,7	31,4	32,0
цис-2-Нонен	26,56	29,7	32,0	34,0	35,4	36,5	37,3	37,9
цис-2-Децен	31,49	34,9	37,4	39,6	41,1	42,2	43,1	43,8

лоте образования соответствующего n -алкана при 25° С и значениям постоянных x , α , β и B_1 , приведенным в табл. 45 и 46.

Так как, согласно сводке [129], начиная с n -гексана можно пользоваться уравнением

$$-\Delta H_{298}^{\circ} = 39,96 + 4,926(n - 6), \quad (\text{IX}, 44)$$

то для высших углеводородов уравнение (IX,44) примет вид

$$\Delta H_T^{\circ} = 1 + (\alpha - \beta T)(T - 300)[39,96 + 4,926(n - 6) + B_1 + x] - x, \quad (\text{XI}, 45)$$

где n — число атомов углерода в n -алкане, соответствующем рассматриваемому углеводороду данного гомологического ряда.

При помощи описываемого метода были вычислены приближенные значения ΔH_T° в интервале 298—1000° К для 20 углеводородов шести гомологических рядов (табл. 47), для которых экспериментальные данные в литературе отсутствуют. Хотя в уравнении (IX,44) аккумулярованы неточности уравнений (IX,36), (IX,37) и (IX,41), однако можно полагать, что $\Delta_{\text{ср}}$ для этих веществ не будет превышать 0,3 ккал/моль. Если не ставить перед собой задачу получения очень точных результатов, то указанное число веществ можно было бы значительно увеличить, а также определить для многих углеводородов зависимость ΔH_T° от T при низких температурах, при которых данные особенно скудны.

В заключение отметим, что к закономерностям в температурной зависимости теплот образования углеводородов, рассмотренным в настоящей главе, можно было бы прийти на основании анализа особенности их теплоемкости C_p° и зависимости C_p° от T . Однако одним из достоинств метода сравнительного расчета как раз и является то, что его применение не связано с необходимостью располагать дополнительными сведениями. В данном случае это означает возможность вычислить ΔH_T° , не зная величины C_p° .

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 28, 1136 (1954).
2. М. Х. Карапетьянц, Лин Тин-Чин. Acta sci. Natur. Univ. Szechuan., N 2, 105 (1958).
3. Selected values of chemical and thermodynamical properties, Circ. of the Natl. Bur. Stand., 500, by F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Levine, J. Jaffe. Washington, 1952.
4. M. Born, W. Heisenberg. Z. Phys., 23, 388 (1924).
- 4a. J. E. Lennard-Jones, B. M. Dent. Proc. Roy. Soc., A113, 673, 690 (1927).
5. J. E. Mayer, L. Helmholtz. Z. Phys., 75, 19 (1932).
6. E. J. W. Verwey, J. H. de Boer. Rec. trav. chim., 55, 431 (1936).
7. M. L. Huggins. J. Chem. Soc., 5, 143 (1937).
8. A. F. Kapustinski. Z. Kristall., 86, 350, 1933; Z. phys. Chem. 22, 257 (1933).
9. С. А. Барков. Ж. общ. химии, 19, 991 (1949).
10. А. Ф. Капустинский. Ж. общ. химии, 13, 497 (1943).
11. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini. The Thermochemistry of the Chemical Substances, Reinhold Publishing Corp. New York, 1936.
12. А. Ф. Капустинский. Докл. АН СССР, 67, 467, 663 (1949).
13. К. П. Мищенко. Ж. физ. химии, 26, 1736 (1952).
14. И. Г. Рысс. Усп. химии, 21, 857 (1952).
15. К. Б. Яцимирский. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 590.
16. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
17. L. G. Cole, M. Farber, G. W. Elverum. J. Am. Chem. Soc., 20, 586 (1952).
18. R. N. Doeschner. J. Chem. Phys., 20, 330 (1952).
19. H. Wise. J. Chem. Phys., 20, 927 (1952).
20. W. Gilles, J. L. Margrave. J. Chem. Phys., 21, 381 (1953).
21. Yamashita. Rept. Inst. Sci. Technol. Univ., Tokyo, 4, 269 (1950).
22. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский. Ж. общ. химии, 26, 941 (1956).
23. J. P. Coughlin. Contribution to the data on theoretical metallurgy. XII. Heat and free energies of formation of inorganic oxides. Bur. of Mines Bull. 542, Washington., 1954.
24. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 28, 353 (1954).
25. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 20, 10 (1955).
26. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 20, 39 (1955).
27. Л. А. Жаркова. Ж. физ. химии, 36, 1819 (1962).
28. М. Х. Карапетьянц. Докт. дисс., М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957.
29. F. H. Spedding, J. P. Flynn. J. Am. Chem. Soc., 76, 1474 (1954).
30. F. H. Spedding, C. F. Miller. J. Am. Chem. Soc., 74, 4195 (1952).
31. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 593 (1956).
32. J. C. M. Li, N. W. Gregory. J. Am. Chem. Soc., 74, 4670 (1952).
33. T. Charnley, H. A. Skinner. J. Chem. Soc., 1952, 450.
34. M. W. Ewans. Natl. Nucl. Energy Soc., Div. IV, 19B.— В кн.: «The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics», ed. L. L. Quill, p. 312, 1950.
35. С. А. Щукарев, Т. А. Толмачева, М. А. Оранская, Л. В. Командровская. Ж. неорг. химии, 1, 8 (1956).
36. N. W. Gregory, T. R. Burton. J. Am. Chem. Soc., 75, 6054 (1953).
37. D. F. Evans, R. E. Richards. J. Chem. Soc., 1952, 1292.
38. F. Gray, T. C. Waddington. Proc. Roy. Soc., A235, 106 (1956).
39. A. D. Mah, B. J. Boyle. J. Am. Chem. Soc., 77, 6512 (1955).
40. G. L. Humphrey. J. Am. Chem. Soc., 73, 2261 (1951).
41. А. Ф. Капустинский, М. С. Стаханова. Докл. АН СССР, 57, 575 (1947).
42. A. S. Dworkin, D. J. Sasnor, E. R. VanArtsdalen. J. Chem. Phys., 22, 837 (1954).
43. С. М. Ария, Е. А. Прокофьева. Ж. общ. химии, 25, 849 (1955).
44. С. М. Ария, Е. А. Прокофьева, И. И. Матвеева. Ж. общ. химии, 25, 534 (1955).
45. M. Hoch, D. P. Dingledy, H. L. Johnston. J. Am. Chem. Soc., 77, 304 (1955).
46. С. А. Щукарев, Г. Гроссман, М. П. Морозова. Ж. общ. химии, 25, 633 (1955).
47. C. E. Holley, E. J. Huber. J. Am. Chem. Soc., 73, 5577 (1951).
48. L. Eyring, H. R. Lohr, B. B. Cunningham. J. Am. Chem. Soc., 74, 1186 (1952).

49. R. B. Peppler, E. S. Newnan. J. Research Natl. Bur. Stand., 47, 439 (1952).
50. L. A. Cosgrove, P. E. Snyder. J. Am. Chem. Soc., 75, 3102 (1953).
51. A. Pflugmacher, R. Schwarz, H. J. Rabben. Z. anorg. allg. Chem., 264, 204 (1951).
52. E. J. Huber, C. E. Holley. J. Am. Chem. Soc., 75, 5645 (1953).
53. С. М. Ария, С. А. Щукарев, В. Б. Глушкова. Ж. общ. химии, 23, 1241 (1953).
54. D. Balesdent. Compt. rend., 240, 1884 (1955).
55. E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley. J. phys. Chem., 60, 1457 (1956).
56. E. J. Huber, C. E. Holley. J. Am. Chem. Soc., 77, 1444 (1955).
57. W. L. Jolly, W. M. Latimer. J. Am. Chem. Soc., 74, 5757 (1952).
58. E. J. Huber, C. E. Holley. J. Am. Chem. Soc., 75, 3594 (1953).
59. E. J. Huber, C. E. Holley. J. Am. Chem. Soc., 74, 5530 (1952).
60. W. E. Koerner, F. Daniels. J. Chem. Phys., 20, 113 (1952).
61. С. М. Ария, М. П. Морозова, А. А. Рейхардт. Ж. общ. химии, 23, 1455 (1953).
62. E. J. Huber, C. E. Holley, E. H. Meierkord. J. Am. Chem. Soc., 74, 3406 (1952).
63. J. W. Cobble, W. T. Smith, G. E. Boyd. J. Am. Chem. Soc., 75, 5777 (1953).
64. G. L. Humphrey. J. Am. Chem. Soc., 73, 1587 (1951).
65. E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley. J. Phys. Chem., 60, 1457 (1956).
66. В. Эйтель. Термохимия силикатов. М., Промстройиздат, 1957.
67. Н. К. Воскресенская, Г. А. Бухалова. Ж. общ. химии, 21, 1957 (1951).
68. А. Ф. Капустинский, Н. М. Селиванова. Ж. физ. химии, 23, 1508 (1949).
69. А. Ф. Капустинский, Ю. М. Голутвин. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 192.
70. G. Gattow, A. Schneider. Angew. Chem., 67, 306 (1955).
71. H. Hahn, F. Burrow. Angew. Chem., 68, 382 (1956).
72. J. H. E. Jeffes, F. D. Richardson, J. Pearson. Trans. Faraday Soc., 50, 364 (1954).
73. L. H. Long. Quart. Rev., 7, 134 (1953).
74. Н. А. Ландия. Ж. физ. химии, 24, 257 (1950).
75. A. A. Woolf. J. Chem. Soc., 1954, 4694.
76. T. P. Perros, T. R. Munson, C. R. Naeser. J. Chem. Educ., 30, 402 (1953).
77. A. A. Schaerer, G. G. Baylé, W. M. Mazee. Rec. trav. chim., 75, 529 (1956).
78. H. R. Lohr, B. B. Cunningham. J. Am. Chem. Soc., 73, 2025 (1951).
79. А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 218.
80. Б. В. Айвазов, С. М. Петров, В. Р. Хайруллина, В. Г. Япринцева. Физико-химические константы серосодержащих соединений. М. Изд-во «Химия», 1964.
81. G. R. Machlan, C. T. Stubblefield, L. Eyring. J. Am. Chem. Soc., 77, 2975 (1955).
82. L. Eyring, E. W. Westrum. J. Am. Chem. Soc., 71, 5555 (1950).
83. H. A. Skinner, N. B. Smith. Trans. Faraday Soc., 49, 601 (1953).
84. Ф. Я. Кульба. Ж. общ. химии, 24, 1700 (1954).
85. E. T. Turkdogan, J. Pearson. J. Appl. Chem., 3, 495 (1953).
86. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi. Trans. Faraday Soc., 50, 477 (1954).
87. G. B. Guthrie, D. W. Scott, G. Waddington. J. Am. Chem. Soc., 76, 1488 (1954).
88. C. N. Muldrow, L. G. Herper. J. Am. Chem. Soc., 78, 5989 (1956).
89. С. А. Щукарев, М. П. Морозова, Кан Хо Ын, В. Т. Шаров. Ж. общ. химии, 27, 290 (1957).
90. А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 337.
91. F. W. Kirkbride, F. G. Davidson. Nature, 174, 79 (1954).
92. C. A. Neugebauer, J. L. Margrave. J. Phys. Chem., 60, 1318 (1956).
93. E. P. Egan, Z. T. Wakefield, K. L. Elmore. J. Am. Chem. Soc., 78, 1811 (1956).
94. К. А. Шарифов. Труды Ин-та физ. и матем. Азерб. ССР, серия физ., 9, 377 (1953).
95. A. Herold. Compt. rend., 228, 686 (1949).
96. P. Gray, T. C. Waddington. Proc. Roy. Soc., A235, 461 (1956).
97. A. S. Friedman, D. White, H. L. Johnston. J. Chem. Phys., 19, 126 (1951).

98. О. J. Клерра. J. Am. Chem. Soc., 77, 897 (1955).
99. R. Juza, P. Lauger. Z. anorg. allg. Chem., 275, 79 (1954).
100. С. М. Ария, М. П. Морозова, Хуан Цзи-тао, Э. Вольф. Ж. общ. химии, 27, 293 (1957).
101. R. N. R. Mulford, G. E. Sturdy. J. Am. Chem. Soc., 77, 3449 (1955).
102. Ю. М. Голутвин. Ж. физ. химии, 30, 2248 (1956).
103. S. Suzuki. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 219 (1953).
104. В. М. Абрахам, Н. Е. Флотов. J. Am. Chem. Soc., 77, 1446 (1955).
- 104a. В. А. Киреев. Ж. физ. химии, 28, 372 (1954).
105. Н. П. Жук. Ж. физ. химии, 28, 1523 (1954).
106. Н. П. Жук. Ж. физ. химии, 28, 1690 (1954).
107. Н. М. Селиванова, А. Ф. Капустинский. Ж. физ. химии, 27, 565 (1953).
108. В. Л. Хейфец, А. Л. Ротинян. Ж. общ. химии, 24, 930 (1954).
109. G. Lord, A. A. Woolf. J. Chem. Soc., 1954, 2546.
110. S. Suzuki. J. Chem. Soc. Japan, 73, 278 (1952).
111. W. M. Jones. J. Chem. Phys., 16, 1077 (1948).
112. H. Mauras. Bull. Soc. chim. France, N 5, 613 (1955).
113. М. М. Попов, В. П. Колесов. Ж. общ. химии, 26, 2385 (1956).
114. C. C. Stephenson, J. C. McGrow. J. Am. Chem. Soc., 78, 275 (1956).
115. N. de Zoubov, E. Deltonbe. Refr. tech., N 26 (1955); C. A., 50, 12608b.
116. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 34. М., 1961.
117. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 38, 52 (1962).
118. Л. А. Жаркова, Я. И. Герасимов. Ж. физ. химии, 35, 229 (1961).
119. Т. Н. Резухина, В. А. Левицкий, Н. М. Казимирова. Ж. физ. химии, 35, 2639 (1961).
120. Ж. Л. Верт, М. В. Каменцев. Ж. общ. химии, 26, 30 (1956).
121. L. Petrakis. J. Phys. Chem., 66, 433 (1962).
122. А. Я. Сычев, П. А. Гэрбэлэу. Ж. неорг. химии, 7, 269 (1962).
123. E. Shimazaki, K. Niwa. Z. anorg. allg. Chem., 314, 21 (1962).
124. С. И. Дракин. Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952.
125. С. И. Дракин, Б. М. Якушевский. Ж. физ. химии, 27, 1636 (1953).
126. Н. И. Робозев. Ж. физ. химии, 22, 1002 (1948).
127. М. Вакос. Magyar Kem. Kusok Lapja, 8, 291 (1953).
128. М. Х. Карапетьянц. Хим. и технол. топлива, № 9, 22 (1956).
129. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. G. Pimentel. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Pittsburgh, Carnegie Press, 1953.
130. А. А. Введенский. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
131. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 30, 1104 (1956).
132. Н. П. Жук. Коррозия и защита металлов. Расчеты. М., Машгиз. 1957.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА. II

Несмотря на большое распространение методов сравнительного расчета, существуют области, в которых они до сих пор почти не используются. Так, лишь совсем недавно было обращено внимание на возможность их широкого применения для расчета свойств веществ, отличающихся по изотопному составу [1—3].

В связи с этим остановимся на применении описываемых методов для тех объектов и свойств, для которых эти методы или совершенно не применялись или же применялись ограниченно.

В качестве таких примеров мы избрали следующие: свойства веществ, отличающихся по изотопному составу; свойства комплексных соединений; уточнение принципа соответственных состояний (вернее, следствий, вытекающих из этого принципа); уточнение различных приближенных закономерностей, в которых за постоянную величину принимается тот или иной комплекс свойств.

Каждому из этих четырех примеров будет посвящен раздел настоящей главы.

СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ, ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ

1

Это направление применения рассматриваемых методов целесообразно по двум причинам. Во-первых, вследствие трудности точного определения свойств указанных веществ (обусловленной тем, что при изменении изотопного состава происходит небольшое изменение свойств) и затруднений, связанных с их очисткой. Не случайно, что в настоящее время точные значения многих свойств в широком интервале условий известны только для тяжелой воды; для нескольких десятков веществ имеются лишь разрозненные и зачастую противоречивые сведения. Этим фактически исчерпывается опытный материал. Поэтому даже приближенная оценка свойств веществ, отличающихся по изотопному составу, имеет весьма существенное значение. Во-вторых, сходство свойств веществ, отличающихся по изотопному составу, позволяет надеяться на то, что применение к ним методов сравнительного расчета приведет к особенно надежным результатам (в частности, выпадение первых членов рядов при использовании первого метода сравнительного расчета будет незначительным).

Ограничимся рассмотрением в основном первого и четвертого методов (главным образом из-за недостатка опытного материала).

В работах, посвященных изучению влияния изотопного эффекта на свойства веществ, экспериментальный материал принято характеризовать величинами

$$\frac{G_D}{G_H} = A \quad (X,1)$$

и

$$G_D - G_H = B; \quad (X,2)$$

здесь G_H — свойство вещества, содержащего один изотоп (например водород), а G_D — это же свойство вещества, содержащего другой изотоп (например дейтерий), причем отношение или разность значений G берется или при одинаковых условиях, но для разных веществ, или же при разных условиях (например при разных температурах), но для данной пары веществ (см., например, [4] и [5]). Однако в исследованиях, в которых изотопный эффект изучался для большого числа веществ или в широком интервале условий, было установлено, что величины A и B не являются постоянными. В последних случаях констатацией этого факта

обычно принято ограничиваться, хотя изменение $\frac{G_D}{G_H}$ или $G_D - G_H$ нередко лежит за пределами ошибок измерений; лишь в единичных работах анализируется характер изменения этих величин (указывается, например, на то, что разность $G_D - G_H$ увеличивается с ростом G_H).

Между тем, в большинстве случаев можно достичь удовлетворительных результатов, если перейти от (X,1) и (X,2) к приближенным линейным уравнениям

$$G_D = A_1 G_H + B_1 \quad (X,3)$$

и

$$G_D = A_4 G_H + B_4. \quad (X,4)$$

В первом из них при данных условиях сопоставляются значения данного свойства в двух рядах веществ, отличающихся по изотопному составу, во втором сравниваются значения данного свойства двух веществ, отличающихся по изотопному составу, при разных значениях параметра условий. Таким образом, уравнения (X,3) и (X,4) являются частными примерами соотношений (I,1) и (IV,1), т. е. соответственно первого и четвертого методов сравнительного расчета.

Каждое из уравнений (X,3) и (X,4) можно рассматривать, как уточнение (X,1) и (X,2); действительно, они отвечают зависимостям

$$\frac{G_D}{G_H} = A + \frac{B}{G_H} \quad (X,5)$$

и

$$G_D - G_H = B + (A - 1) G_H, \quad (X,6)$$

т. е. учитывают изменение величин A и B соответственно с изменением состава и условий.

Лишь в тех случаях, когда набор веществ в первом из рядов мал (по интервалу составов) или невелик перепад условий, охватываемый уравнением, можно принять в (X,3) $A_1 = 1$ или $B_1 = 0$ [в (X,4) соответственно $A_4 = 1$ и $B_4 = 0$], т. е. пользоваться зависимостями (X,2) или (X,1).

Проиллюстрируем изложенное выше на нескольких примерах, связанных с первым методом сравнительного расчета.

При изучении влияния температуры на взаимную растворимость девяти различных органических жидкостей в H_2O и D_2O [6] было установлено, что разница в критических температурах смешения $(t_{\text{кр}})_{\text{D}}$ и $(t_{\text{кр}})_{\text{H}}$ колеблется от $1,9^\circ$ (фурфурол) до $22,4^\circ$ (масляная кислота). Этот интервал

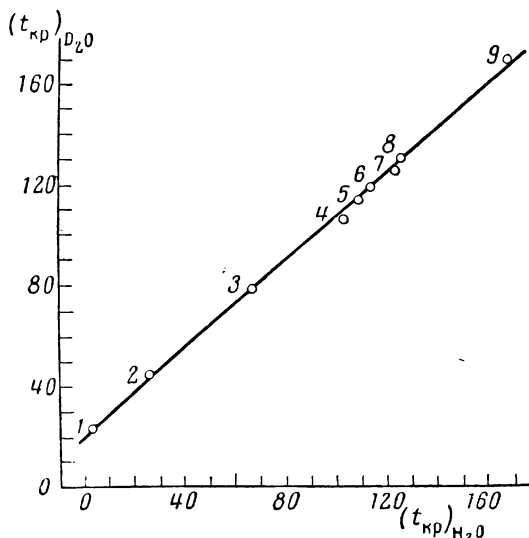


Рис. 240. Взаимосвязь между критическими температурами $t_{\text{кр}}$ (°C) растворения различных органических веществ в воде и в тяжелой воде [6]

1 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$; 2 — $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$; 3 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; 4 — CH_3NO_2 ; 5 — $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$; 6 — $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; 7 — фурфурол; 8 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 9 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

во много раз превышает погрешность измерений. Переход же от (X,2) к (X,3) в форме уравнения

$$(t_{\text{кр}})_{\text{D}_2\text{O}} = 0,777 (t_{\text{кр}})_{\text{H}_2\text{O}} + 30,0 \quad (\text{X},7)$$

приводит к средней погрешности в 2° (см. рис. 240). Учитывая трудность определения $t_{\text{кр}}$ и, главное, различие в природе исследованных органических жидкостей, этот результат следует признать вполне удовлетворительным.

С большой точностью уравнение (X,3) описывает и данные по влиянию замещения водорода дейтерием в спиртах на поляризуемость молекул [7] ($\Delta_{\text{ср}} = 0,014$) и взаимосвязь между стандартными энтропиями ΔH_3 и ΔD_3 ($\Delta = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) [8], между основными частотами колебаний HX и DX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) [9].

В связи с изучением растворимости в H_2O^{18} и H_2O^{16} в статье [10] приводятся значения частот колебаний для молекул растворителя, катионов и анионов; ход этих величин, как видно из рис. 241, хорошо воспроизводится уравнением (X,6), эквивалентным (X,3). Уравнение (X,3) может быть рекомендовано и для коэффициента распределения изотопов [11] (см. рис. 242).

На основании зависимостей, установленных в работе [14], которые можно рассматривать как примеры соотношения (II,6) (G' — энергия диссоциации молекул, G'' — комплексное свойство), авторы дали рекомендации по подбору пар веществ при изотопном обмене. В частности, они установили, что коэффициент разделения изотопов будет максимальным при условии, что изотопный обмен будет происходить между двойными соединениями изотопных элементов с наибольшим различием энергий связи (см. также [13]).

Примером применения (X,3) для случая фазовых превращений в однокомпонентных системах может служить взаимосвязь между температурами плавления n -силанов и n -пердейтеросиланов, представленных на рис. 243. Этот пример представляет и тот интерес, что величина B в (X,2) оказывается в данном случае не только непостоянной, но и меняющей знак: если $B_{\text{SiH}_4} = 1,73^\circ$, то $B_{\text{Si}_4\text{H}_{10}} = -2,0^\circ$ (см. рис. 243).

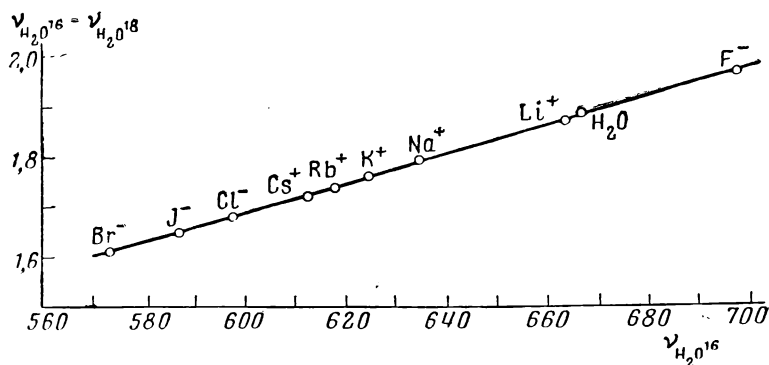


Рис. 241. Взаимосвязь между частотами колебаний ν (см^{-1}) ионов галогенов, щелочных металлов и молекул воды и разностью частот колебаний молекул воды и тяжелоокислородной воды [10]

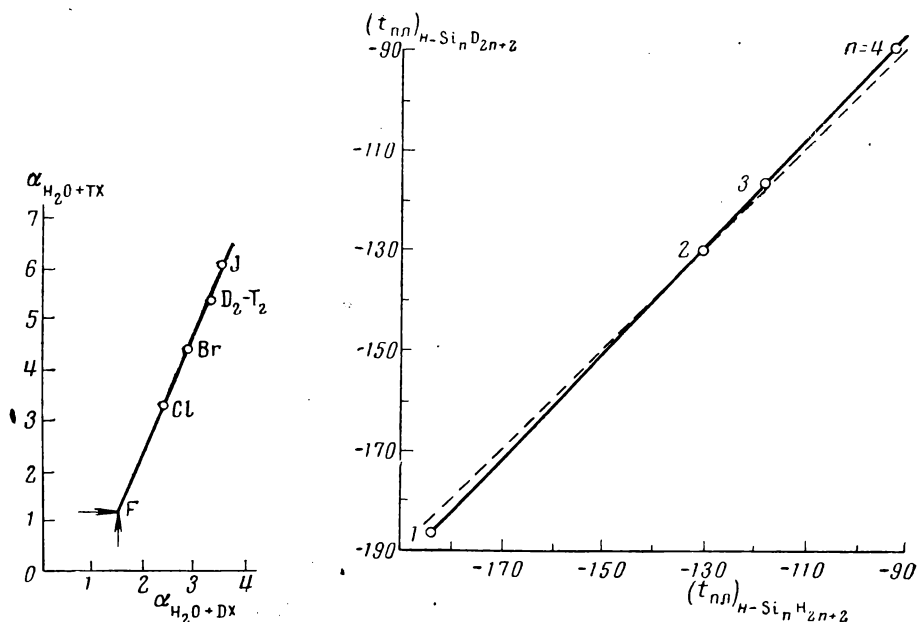


Рис. 242. Взаимосвязь между коэффициентами распределения изотопов α для DX и TX [11]

Рис. 243. Взаимосвязь между температурами плавления $t_{\text{пл}}(^{\circ}\text{C})$ n -силанов $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ и n -пердейтеросиланов $\text{Si}_n\text{D}_{2n+2}$

Наконец, укажем на линейные зависимости при обработке данных по характеристикам химических процессов — скорости реакций [12] и по термодинамике изотопного обмена [13, 14]. А. П. Пурмаль применил первый метод сравнительного расчета для сопоставления значений энергии активации H- и D-атомов в реакциях с различными молекулами [15]. В этой же работе были вычислены с помощью уравнения (X,3) приближенные значения E некоторых реакций с участием дейтерия (табл. 48).

Результаты вычисления значений энергии активации E (ккал) некоторых радикальных реакций с участием атомов дейтерия [15]

Реакция	E	Реакция	E
$D + C_2H_5Cl = DCl + C_2H_5$	9,2	$D + CCl_4 = DCl + CCl_3$	2,6
$D + C_2H_5Br = DBr + C_2H_5$	7,0	$D + CHCl_3 = DCl + CHCl_2$	3,5
$D + C(CH_3)_4 = HD + CH_2C(CH_3)_3$	8,0	$D + CH_2Cl_2 = DCl + CH_2Cl$	5,0
$D + CH_3COH = DH + CH_3CO$	5,0	$D + CH_3Cl = DCl + CH_3$	6,9

Т а б л и ц а 49

Результаты вычисления по уравнению (X,3) значений некоторых свойств веществ, отличающихся по изотопному составу [2]

Свойство	Группы веществ *	Источ- ник опыт- ных данных	A_1	B_1	Δ_{cp}	
					абс	%
Адиабатная сжимае- мость при $t=20^\circ C$ (см/ дин · 10 ¹²)	Спирты-дейтероспирты**	[16]	1,03	—1,2	0,4	0,9
Скорость ультразвука при 30° C (м/сек)	Спирты-дейтероспир- ты **	[16]	0,952	38	3	0,2
Энергии связей (ккал)	X-H — X-D, где X = O, S, Se, Te.	[17]	1,027	—1,1	0,2	0,2
Подвижность ионов	X(H ₂ O) — X(D ₂ O), где X = JO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , BrO ₃ ⁻ , Na ⁺ , ClO ₃ ⁻ , K ⁺ , Cl ⁻ .	[4]	0,831	—0,1	0,7	1,8
Электропроводность при бесконечном разбав- лении (ом ⁻¹ /см ²)	XCl(H ₂ O) — XCl(D ₂ O), где X = Li, Na, K	[20, 21]	0,8694	—6,5	0,0	0,03
Критическая темпера- тура (°C)	HX — DX, где X = Cl, Br, J	[19]	0,9864	4,4	0,07	—
Температура перехода из упорядоченного состояния в неупоря- доченное (°K)	XH ₂ AsO ₄ — XD ₂ AsO ₄ , где X = K, Rb, Cs	[22]	1,066	60,1	0,4	—
Растворимость $N_2 \cdot 10^4$ при 25° C	H ₂ ^r (X) — D ₂ ^r (X) (восемь неполярных раство- рителей)	[23]	1,0297	—0,0245	0,027	0,6
Теплота растворения при 30° C (кал/моль)	H ₂ ^r (X) — D ₂ ^r (X)***	[24— 26]	1,00	50	7	0,2
Энергия кристалличе- ской решетки (кал/моль)	MeH — MeD (Me = K, Na, Li)	[27]	1,015	—2,23	0,04	0,02

* Везде величины x приводятся в порядке возрастания значения данного свойства (исключение составляют скорости ультразвука, для которых указанный порядок отвечает обратной последовательности).

** CH₃ONCHONCH₂OH, CH₃(CH₂)₃OH, CH₃(CH₂)₅OH, (CH₃)₂CHCH₂OH, C₂H₅OH, (CH₃)₂CHOH, CH₃OH.

*** X = iso-C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇, C₇F₁₅, C₆H₅CH₃, C₆H₅.

Некоторые примеры применения (X,3) для вычисления различных свойств приведены также в табл. 49.

Из рассмотренных примеров видно, что уравнение (X,3) позволяет учитывать изотопный эффект с точностью в пределах погрешности измерений. В этих примерах исключение составляет расчет подвижности ионов, что, возможно, обусловлено существенным различием в характере самих ионов. В большинстве рассмотренных случаев коэффициенты рекомендуемых уравнений заметно отличаются соответственно от единицы и нуля. Исключением служат теплоты растворения, что, по-видимому, в

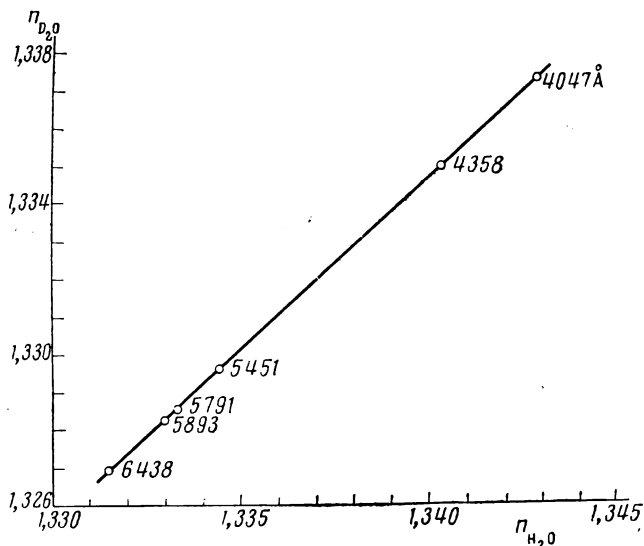


Рис. 244. Взаимосвязь между показателями [преломления n воды и тяжелой воды при различных длинах волн [30—34]

значительной степени связано с невысокой их точностью [24—26]. Однако из этого вовсе не следует общность заключения о близости A_1 к единице и B_1 к нулю. Так, из зависимости между частотами валентных колебаний связей Ge — H и Ge — D и индуктивными константами заместителей, связанных с атомом германия [28], следует возможность применения уравнения (X,3), в котором $B_1 = 0$. Из этих примеров видно также, что ошибка вычисления не зависит от того, насколько велико различие в свойствах веществ, отличающихся по изотопному составу. Так, расхождение в температурах перехода из упорядоченного состояния в неупорядоченное для трех пар солей колеблется от 66,4 до 69,1° [22], т. е. равна ~67°, в то время как средняя ошибка расчета по (X,3) меньше 0,4°.

Таким образом, есть все основания рекомендовать уравнение (X,3) для приближенной оценки различных свойств веществ, отличающихся по изотопному составу. Так, применив это уравнение для расчета энергии связи в ряду халькогенидов водорода и дейтерия [17, 18], можно вычислить экспериментально не определявшуюся величину $\epsilon_{D-Te} = 57,8$ ккал. Этот пример в то же время свидетельствует о возможности повышения точности при переходе от уравнения вида (I,3) к сравнительному расчету: отклонения от прямых $\epsilon_{D-X} = f(r^{-1})$ [17] и $\epsilon_{H-X} = f(r^{-1})$ при сопоставлении значений ϵ_{D-X} и ϵ_{H-X} компенсируют друг друга.

При сопоставлении свойств кристаллических веществ необходимо учитывать характер сил связи. Так, для кристаллов с аналогичным типом связи (H_2 , HD, D_2 , T_2 , He^3 , He^4 , Ne^{20} , Ne^{22}) относительное изменение объема элементарных ячеек двух изотопов увеличивается по линейному закону с ростом относительного различия в массах изотопов. Точки

Т а б л и ц а 50

Результаты вычисления по уравнению (X,4) значений некоторых свойств веществ, отличающихся по изотопному составу [2]

Свойство	Вещества	Интервал условий	Источник опытных данных	A_4	B_4	$\Delta_{\text{ср}}$	
						абс	%
Адиабатная сжимаемость ($\text{см}^2/\text{дин} \cdot 10^{12}$)	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{D}_6^*$	15—60° C	[37]	0,9941	2,96	0,3	0,42
Вязкость ($\text{из} \cdot 10^5$)	$\text{C}_6\text{H}_{12}^{**} - \text{C}_6\text{D}_{12}$	20—60° C	[38]	1,0683	—0,0043	0,002	0,02
Плотность жидкости (г/мл)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH} - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}$	10—80° C	[39—44]	1,035	—0,0190	0,0016	0,01
Скорость ультразвука (м/сек)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$	10—70° C	[35]	0,9903	—11,0	0,4	0,04
Рефракция (см^3)	$\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$	4047—6438 Å	[30—34]	0,9231	0,252	0,00	0,00
Теплота парообразования (кал/моль)	$\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$	10—220° C	[5,45—49]	1,072	—472	23	0,23
Плотность кипящей жидкости (г/мл)	$\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$	20—350° C	[39—44,50]	1,1294	—0,020	0,002	0,20
Изменение плотности при кипении (г/мл)	$\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$	20—200° C	[50]	1,0448	0,0610	0,001	0,09
Растворимость	$\text{KCl}(\text{H}_2\text{O}) - \text{KCl}(\text{D}_2\text{O})$	0—180° C	[51]	1,067	—0,77	0,04	0,80

* Степень дейтерирования равна 0,505.

** Циклогексан.

для Li и Ni лежат вне этой прямой [28a]. Однако атомные кристаллы (He, Ne) несколько отклоняются от прямой, что можно отнести к меньшим силам связи по сравнению с молекулярными кристаллами [29].

Теперь обратимся к примерам сопоставления свойств двух веществ, т. е. к уравнению (X,4). Разница в показателях преломления n для H_2O и D_2O в интервале длин волн от 4047 до 6438 Å [30—34] колеблется при 20°C в пределах от 0,00543 до 0,00453, т. е. меняется на 0,00090; вероятная погрешность измерений оценивается в 0,0001, т. е. примерно на порядок меньше.

Средняя ошибка расчета по уравнению вида (X,4)

$$n_{D_2O} = 0,919075n_{H_2O} + 0,10319 \quad (X,8)$$

составляет всего 0,00003, т. е. 0,002 % (рис. 244).

Разница в скоростях ультразвука u для CH_3OH и CH_3OD [35] уменьшается от 30 (10°) до 21 м/сек (60°), а их отношение возрастает с 0,9740 до 0,9788. Таким образом, при измерении u даже в сравнительно узком интервале температур ход этой величины превышает точность измерения (1 м/сек). Применение же уравнения (X,4) позволяет уменьшить погрешность сопоставления до 1 м/сек (см. рис. 245).

При исследовании влияния замещения на вязкость глицерина было найдено, что при 20° вязкость $CH_2OH-CHOD-CH_2OH$ больше вязкости $CH_2OH-CHON-CH_2OH$ на 16,5%, а при 90° — на 9%.

Таким образом, величина $A = \frac{\eta_D}{\eta_H}(X,1)$ имеет значительный температурный ход. То же можно сказать и о величине $B = \eta_D - \eta_H$ (X,2), которая уменьшается от 233,0 (20°) до 2,2 спз (90°). Переход же от (X,1) и (X,2) к уравнению (X,4)

$$\eta_D = 1,167\eta_H - 2,6 \quad (X,9)$$

позволяет описать взаимосвязь между η_D и η_H со средней погрешностью в 1,6 спз (1,38%).

Обработка данных, полученных при изучении диффузии молекул воды в присутствии гидратированных ионов [36] с помощью уравнения (X,4), также приводит к удовлетворительным результатам.

Если разность в значениях pK_{H_2O} и pK_{D_2O} для растворения $Cu(JO_3)_2 \cdot H_2O$ и соответственно $Cu(JO_3)_2 \cdot D_2O$ не зависит от температуры [36a], то для растворимости $AgBrO_3$ [36b] в тех же растворителях и в том же интервале температур эта разность имеет температурный ход; однако он хорошо описывается уравнением (X,4).

Некоторые примеры применения (X,4) для вычисления различных свойств приведены также в табл. 50.

Здесь, так же как и в случае предыдущего соотношения, возможны случаи, когда $A_4 \approx 1$ и $B_4 \approx 0$. Так, зависимость температуры плавления водорода и дейтерия от давления такова [52], что для нее можно воспользоваться уравнением (X,4), приняв в нем $A_4 \approx 1$. Действительно, в интервале температур 25,05—56,98° K разность $P_{H_2} - P_{D_2} = 170 \pm 6$ кг/см², в то время как предельная неточность эксперимента составляет ± 7 кг/см².

Если температурный интервал, в котором изучались свойства веществ, отличающихся по изотопному составу, велик, то соотношение (X,4) приводит к не очень точным результатам. В таких случаях для повышения

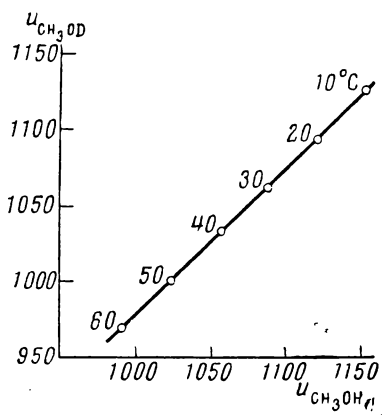


Рис. 245. Взаимосвязь между скоростью ультразвука u (м/сек) в метаноле и дейтерометаноле при различных температурах [35]

точности расчета следует воспользоваться логарифмической шкалой, т. е. применить (X,4) в виде соотношения

$$\lg G_D = A_4 \lg G_H + B_4. \quad (X,10)$$

Покажем это на примере. Как видно из рис. 246, уравнение

$$\eta_{D_2O} = A_4 \eta_{H_2O} + B_4 \quad (X,11)$$

позволяет удовлетворительно описать температурную зависимость вязкости тяжелой воды (в пределах от 5° до 250° С средняя погрешность вычисления составляет 2,5%, что примерно на порядок меньше разности значений η_{D_2O} и η_{H_2O}). Если бы к точкам, нанесенным на рис. 246, добавить результаты исследований, полученные другими авторами, то оказалось бы, что в первом приближении такие отклонения от линейной зависимости находятся в пределах ошибок опыта и расхождений результатов, полученных в различных работах. Вместе с этим, даже учитывая невысокую точность измерений η вблизи критической точки, следует отметить некоторую кривизну линии $\eta_D = f(\eta_H)$. Применение же уравнения

$$\lg \eta_{D_2O} = 1,0617 \lg \eta_{H_2O} + 0,096234 \quad (X,12)$$

позволяет уменьшить погрешность вычисления до 0,76% [53].

Высокую точность логарифмического варианта сопоставления можно проиллюстрировать и на примере уравнений

$$\lg T_{o-H_2} = 0,9929882 \lg T_{p-H_2} + 0,0127267 \quad (X,13)$$

и

$$\lg T_{D_2O} = 0,9858796 \lg T_{H_2O} + 0,0381572, \quad (X,14)$$

в которых при одинаковом давлении пара сопоставляются температуры кипения соответствующих веществ [54]. Первое уравнение в интервале давлений от 92 до 1312 мм дает среднее отклонение в T_{o-H_2} меньше 0,01° и поэтому может быть рекомендовано для расчета T_{o-H_2} (по T_{p-H_2}) при давлениях, значительно превышающих изученные. Второе уравнение в интервале давлений от 0,015 до 222 кг/см² приводит к среднему отклонению вычисленных значений T_{D_2O} от опытных в 0,21°.

В соответствии с данными, найденными в статье [55], с помощью соотношения (X, 10) можно описать взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью H_2O и D_2O . Этим же соотношением можно воспользоваться для расчета констант кислотной диссоциации различных веществ в H_2O и D_2O [56]. Хотя в последнем случае точки ложатся несколько разбросанно, однако следует учитывать различие в природе растворенных веществ. В то же время возможность рекомендовать расчетное уравнение означает шаг вперед, так как в работе [56] лишь констатируется факт подтверждения правила: разность $pK_D - pK_H$ растет с pK_H .

3

Сравнительный метод расчета можно использовать и для приближенного вычисления значений свойств веществ с различным содержанием изотопа, например с различной степенью дейтерирования. Для этого (см. главу IV) следует установить закономерность изменения коэффициентов A_4 и B_4 в уравнении (X,4) в зависимости от степени дейтерирования x . Так, для вязкости дейтеробензолов [53] в первом приближении можно принять, что

$$A_4 = 1 + 0,073 x \quad (X,15)$$

и

$$B_4 = -0,060 x, \quad (X,16)$$

т. е. считать, что

$$\eta_{C_6D_6(x)} = (1 + 0,073 x) \eta_{C_6H_6} - 0,0060 x. \quad (X,17)$$

Средняя ошибка вычисления по уравнению (X,17) меньше 0,5% (см. рис. 247). Расчет же по уравнению

$$\lg \eta_{C_6D_6(x)} = [1 + 0,01201 x + 0,0110 x^2 (1 - x)] \lg \eta_{C_6H_6} + 0,02952 x \quad (X,18)$$

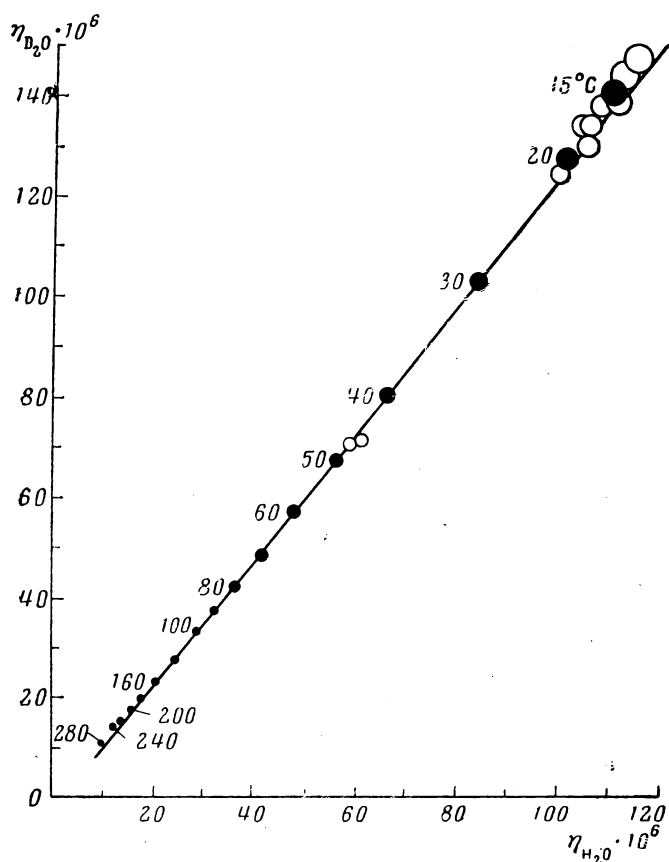


Рис. 246. Взаимосвязь между вязкостью η ($\text{кг} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$) воды и тяжелой воды при различных температурах t ($^{\circ}\text{C}$) [5]

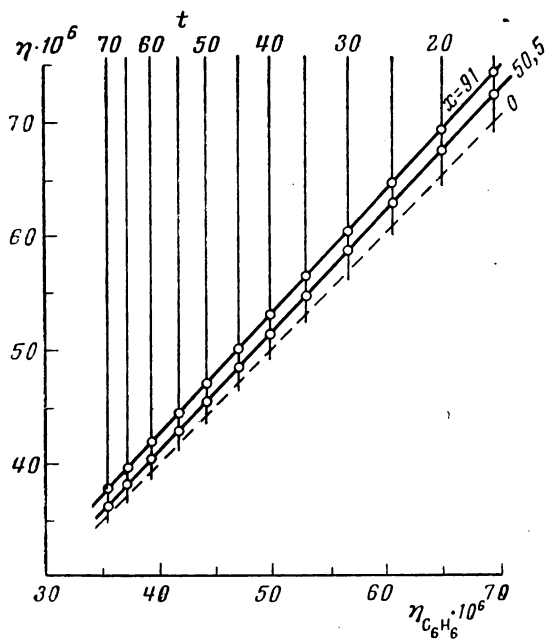


Рис. 247. Взаимосвязь между вязкостью η ($\text{кг} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$) бензола и дейтеробензолов с различной степенью дейтерирования x при различных температурах t ($^{\circ}\text{C}$)

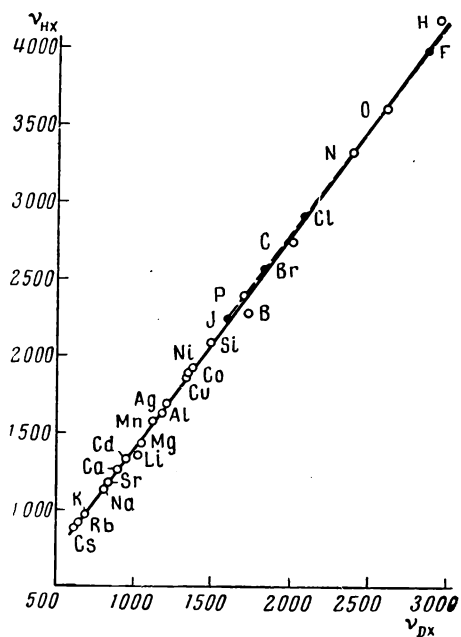


Рис. 248. Взаимосвязь между частотами колебаний ν (см^{-1}) дейтеридов и гидридов некоторых элементов

приводит к ошибке всего в 0,06%. Дополнительным подтверждением точности уравнения (X,18) являются результаты его экстраполяции на полностью дейтерированный бензол: для $x=1$ получаем уравнение

$$\lg \eta_{C_6D_6} = 1,01201 \lg \eta_{C_6H_6} + 0,02952, \quad (X,19)$$

которое дает значения η , совпадающие с опытными [38]. По уравнениям (X,17) и (X,18) можно вычислить температурную зависимость вязкости бензола с заданной степенью дейтерирования, не располагая какими-либо опытными данными. Кстати говоря, надежность результатов, полученных

по уравнениям (X,17) и (X,18), свидетельствует о том, что предположение о пропорциональности изотопного эффекта вязкости содержанию дейтерия — лишь первое приближение.

Примером практического слияния линий для нескольких рядов в одну прямую, когда величины A_1 и B_1 можно считать независимыми от природы ряда, может служить взаимосвязь между значениями основных частот ν для дейтеридов и гидридов. Она представлена на рис. 248. Учитывая невысокую точность некоторых из значений ν (например для бора), в первом приближении можно считать, что

$$\nu_{HX} = 1,34 \nu_{DX} + 55. \quad (X,20)$$

Если бы значения ν были достоверны для всех веществ, представленных на рис. 248, то имело бы смысл одну прямую заменить несколькими, приписав каждой группе родственных соединений свое уравнение. Однако это целесообразно сделать, вероятно, пока лишь для DX и HX с $X = F, Cl, Br, J$ (см. пунктирную прямую на рис. 248).

Другой пример совпадения линий для различных групп веществ представлен на рис. 249, где сравниваются константы скорости сольволиза различных соединений. Некоторый разброс точек, вероятно, обусловлен неодинаковым значением температур.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В настоящем разделе продуктивность применения методов сравнительного расчета для вычисления физико-химических констант комплексных соединений будет показана на примере первого метода сравнительного расчета. При этом ограничимся лишь одним свойством — константой нестойкости pK [59, 60]. Для этого свойства соотношение (X,3) принимает вид

$$pK_{II} = A_1 pK_I + B_1. \quad (X,21)$$

Это уравнение можно рассматривать также, как пример применения к реакциям комплексообразования ранее описанной зависимости

$$\Delta Z_{II} = A_1 \Delta Z_I + B_1, \quad (X,22)$$

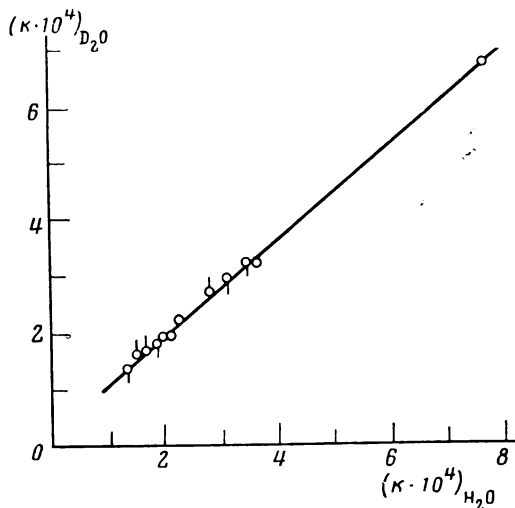


Рис. 249. Взаимосвязь между константами скорости сольволиза k различных соединений в воде и тяжелой воде [58]

в которой сопоставляются изобарные потенциалы в однотипных реакциях [61].

Выберем в качестве объектов ряды комплексных соединений M_iA_1 , M_iA_2 , M_iA_3 , ..., т. е. будем рассматривать ступенчатые константы нестойкости, не ограничиваясь при этом только двумя рядами [62], а распространяя (X,21) на большее число рядов. Для достижения наиболее точных результатов в соответствии с идеей первого метода сравнительного расчета все сопоставления будем осуществлять в одинаковых условиях, тем более, что, согласно опытным данным, изменение концентрации электролита может вызвать изменение константы равновесия (в растворе электролитов) даже на несколько порядков. Поэтому литературные значения pK , найденные при различных значениях ионной силы раствора μ , следует пересчитать на одинаковое значение μ . Оптимальной будет экстраполяция pK на нулевую ионную силу. Для этого воспользуемся уравнением Дэвиса [63]. Хотя оно было рекомендовано автором для $\mu < 0,1$, однако К. Б. Яцимирский показал, что оно применимо до $\mu = 0,7-0,8$ [64], а в ряде последующих работ им пользовались для пересчета значений pK на нулевую ионную силу даже с $\mu = 3$ [65, 66]. Так как в рассматриваемых случаях в большинстве своем $\mu < 1$, то экстраполяция по уравнению Дэвиса к $\mu = 0$, вероятно, не приведет к большой погрешности.

Таким образом, в дальнейшем будем иметь в виду уравнение (X,21) в виде соотношения

$$pK_i^\circ = A_1 pK_i^\circ + B_1, \quad (X,23)$$

в котором $t = II, III, \dots$ и в котором в отличие от (X,21) константы нестойкости сравниваются при значении $\mu = 0$. Для единообразия экспериментальный материал заимствован из сводок [67] и [68].

Продуктивность перехода от (X,21) к (X,23) иллюстрируется рис. 250 на примере комплексов с органическими аддендами и на рис. 251 — на примере комплексов с неорганическими аддендами.

Практическое пересечение $pK_i^\circ - pK_i^\circ$ -прямых в одной точке наблюдалось во всех случаях, независимо от природы аддендов и комплексообразователя, причем точка пересечения прямых не совпадает с началом координат. В связи с этим отметим следующее. Если принять, что энергия связи в комплексе описывается уравнением Магнуса [69], и рассматривать соединения вида MA_n , то можно вывести уравнение для оценки изменения констант равновесия в ряду MA_1, MA_2, \dots , [70, 71]. После его преобразования легко получить уравнение, тождественное (X,23), в котором $B_1 = 0$. Так как в основе этого вывода лежит уравнение Магнуса, то полученный результат означает следующее: если бы энергетика комплексных соединений определялась только электростатикой, то прямые пересекались бы в начале координат. Но накладывается поляризационный эффект. Можно предположить, что он вызывает смещение точки пересечения, при этом тем больше, чем значительнее поляризация. Справедливость данного предположения подтверждается следующими результатами: точка пересечения прямых на графике, аналогичном рис. 251, имеет координаты: для хлоридов 0,5, бромидов 1,3, иодидов 2,0 [60].

Установление хода коэффициентов уравнения (X,23) в ряду комплексов с данным аддендом (см., например, рис. 252) и сочетание описанного метода с приближенными зависимостями вида

$$pK_i^\circ = A_2 G + B_2, \quad (X,24)$$

являющимися частными примерами второго метода сравнительного расчета (G — электроотрицательность, потенциал ионизации и т. д.), позволяют оценить значения pK° многих неизученных соединений.

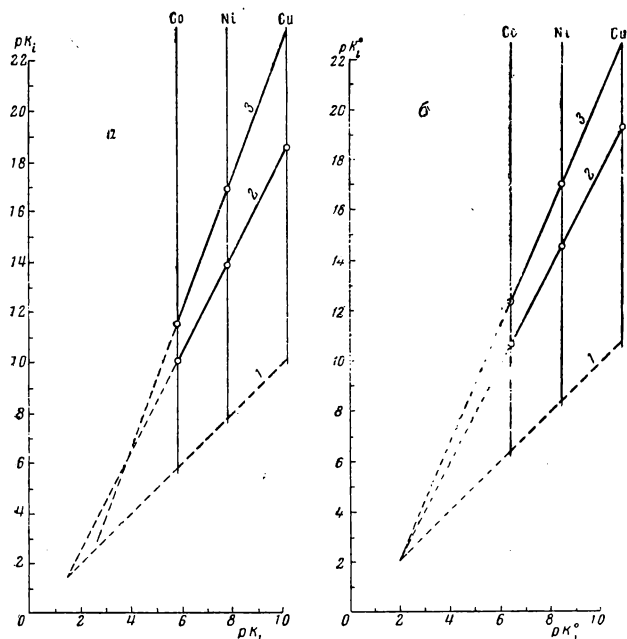


Рис. 250. Взаимосвязь между константами нестойкости $pK(a)$ и pK^0 (б) *N*-этилendiаминов кобальта, никеля и меди [67]

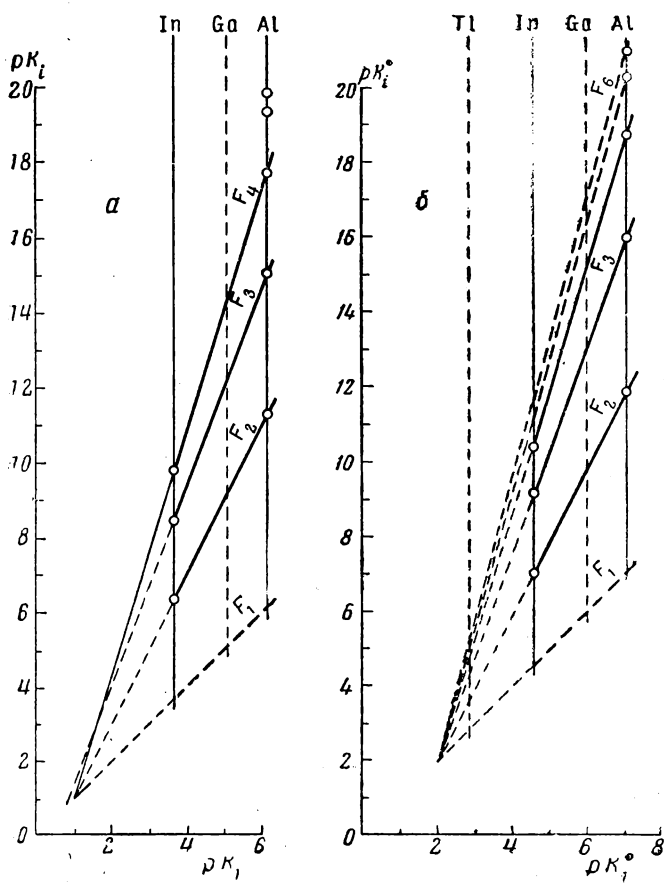


Рис. 251. Взаимосвязь между константами нестойкости $pK(a)$ и pK^0 (б) фторидных комплексов алюминия, галлия, индия и таллия [67, 68]

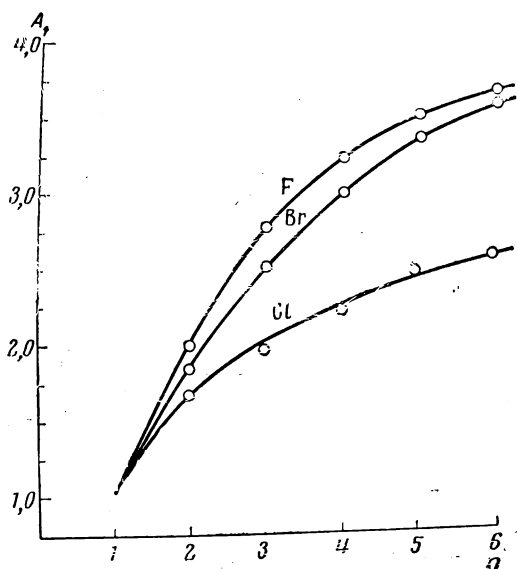


Рис. 252. Зависимость коэффициента наклона A_1 прямых $pK_{\text{MeHal}_n} = f(pK_{\text{MeHal}}^\circ)$ от координационного числа n для фторидных, хлоридных и бромидных комплексов [60]

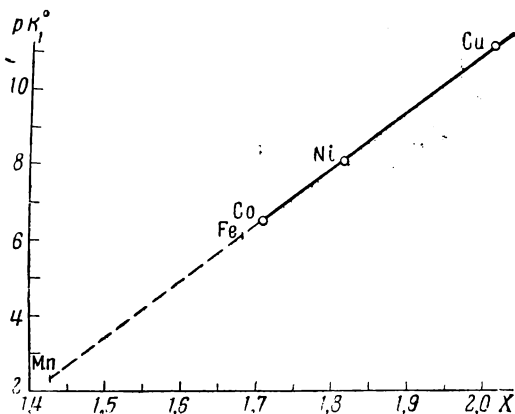


Рис. 253. Зависимость между константами нестойкости pK_1° комплексных соединений и электроотрицательностью X в ряду метилэтилендиаминов меди, никеля, кобальта, железа и марганца

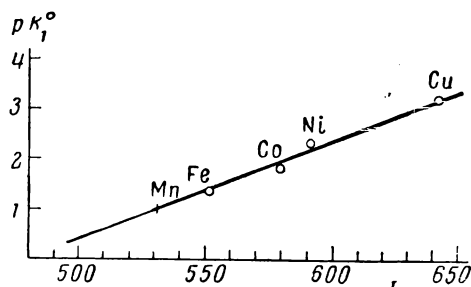


Рис. 254. Зависимость между константами нестойкости pK_1° и потенциалом ионизации I (ккал/моль) в ряду пиридинов меди, никеля, кобальта, железа и марганца

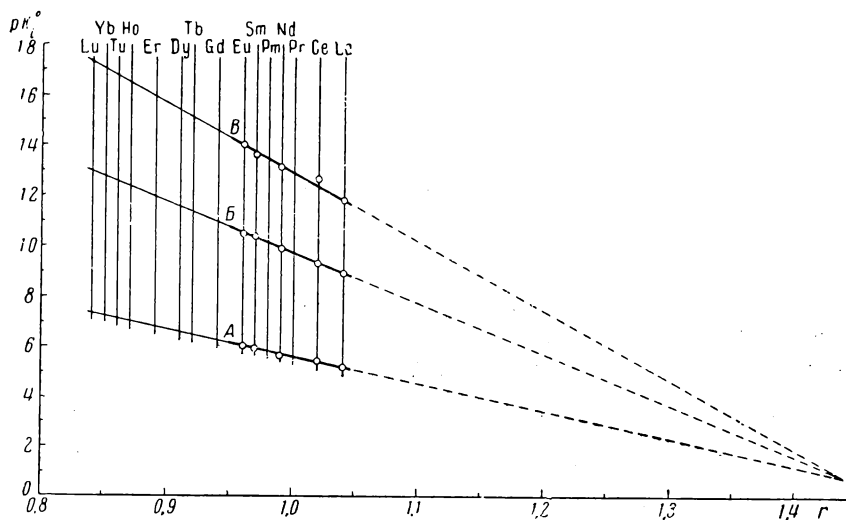


Рис. 255. Зависимость между константами нестойкости pK° и радиусами ионов r (Å) в ряду ацетатов редкоземельных элементов

A — $i = 1$; B — $i = 2$; B — $i = 3$

На нескольких примерах уравнение вида (X,24) показано на рис. 253—255.

Опытный материал по константам нестойкости галогенидных комплексов Al, Ga, In и Tl ограничен 29 соединениями (11 фторидов, 8 хлоридов, 9 бромидов и 1 иодид). Для приближенной оценки pK_{TlF}° (для которых

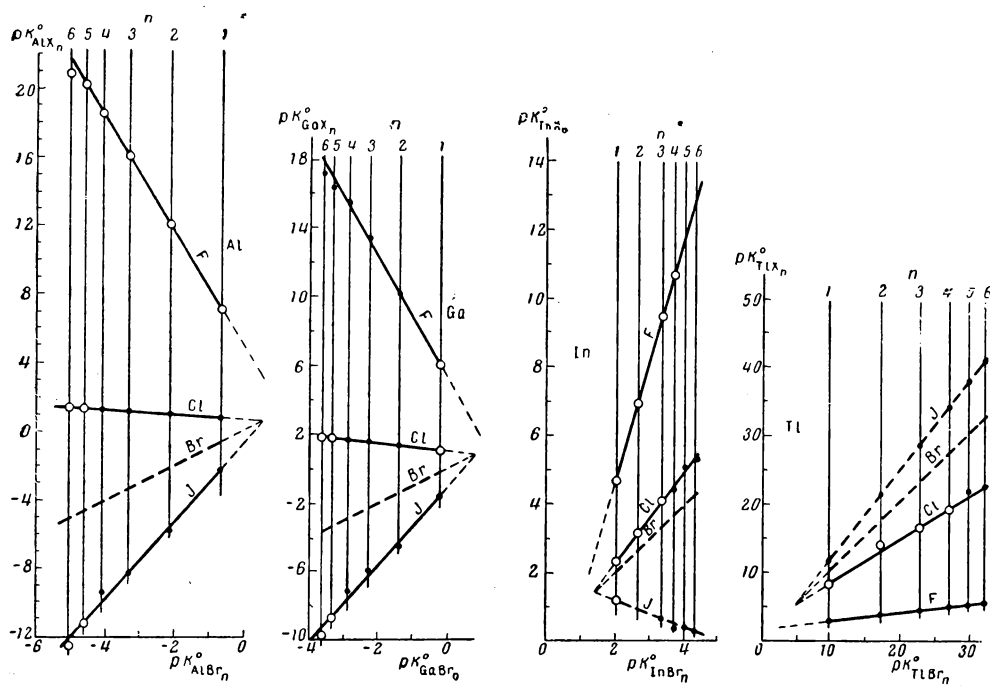


Рис. 256. Взаимосвязь между константами нестойкости pK° бромидных и других галогенидных комплексов алюминия, галлия, индия и таллия [67, 68]

экспериментальные данные отсутствуют) путем экстраполяции по прямой зависимости $\lg pK^{\circ}$ от $\frac{1}{r_K + r_A}$ была найдена величина $pK_{TlF^{2+}}^{\circ}$. По ней (она оказалась равной $\sim 2,9$) были определены графическим путем остальные ступенчатые константы фторидных комплексов Tl (см. рис. 251,б).

Можно предположить, что pK_5° и pK_6° существуют не только для Al^{3+} , но и для элементов подгруппы галлия. Это предположение можно подтвердить из пространственного анализа — по соотношению объемов центральных атомов и аддендов (см. [72]). В связи с этим была произведена оценка значений pK_5° и pK_6° и для Ga^{3+} , In^{3+} и Tl^{3+} .

Значение $pK_{InCl_4}^{\circ}$ определено экстраполяцией опытных данных в координатах $pK_{InCl_n}^{\circ} - pK_{InF_n}^{\circ}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), а $pK_{InBr_4}^{\circ}$ — в координатах $pK_{InBr_n}^{\circ} - pK_{InCl_n}^{\circ}$ ($n = 1, 2, 3, 4$); значение $pK_{AlCl^{2+}}^{\circ}$ найдено из графика $\lg pK_{MeCl^{2+}}^{\circ} = f\left(\frac{1}{r_K + r_A}\right)$ ($Me = Al, Ga, In, Tl$). Все эти зависимости практически были прямолинейными.

Методы сравнительного расчета позволили произвести приближенную оценку значений ступенчатых констант нестойкости и иодидных

комплексов, хотя для них известна лишь одна величина ($pK_{\text{InJ}^{2+}}^{\circ} = 1, 2$) из 24 возможных. Значения $pK_{\text{InJ}_n}^{\circ}$ для $n \neq 1$ были определены из графика $pK_{\text{InHal}_n}^{\circ} = f(pK_{\text{InBr}_n}^{\circ})$ (рис. 256), исходя из предположения, что прямые для хлоридов, бромидов и иодидов практически пересекутся в одной точке. Значения $pK_{\text{MeJ}^{2+}}^{\circ}$ для остальных металлов приближенно оценены с помощью графика $pK_{\text{MeHal}^{2+}}^{\circ} = f\left(\frac{1}{r_K + r_A}\right)$. Кроме того, величина $pK_{\text{MeJ}^{2+}}^{\circ}$ была оценена из графика $pK_{\text{InHal}^{2+}}^{\circ} - pK_{\text{TlHal}^{2+}}^{\circ}$. Оба способа привели к совпадающим результатам. На основании значений $pK_{\text{MeJ}^{2+}}^{\circ}$ были определены остальные значения ступенчатых констант нестойкости иодидных комплексов Al, Ga, Tl. Здесь, как и в рассмотренных ранее примерах (см. главу I), линии для фторидов располагаются несколько в стороне от остальных.

Результаты расчета значений констант нестойкости приведены в табл. 51. К ним можно было бы добавить и некоторые другие величины,

Т а б л и ц а 51

Результаты вычисления значений констант нестойкости pK° некоторых комплексных соединений вида MeA_n^* [59, 60]

A	n	Me ²⁺					
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mg
α-Аминопропионовая кислота	1	—	4,3	—	—	—	2,4
	2	—	7,7	—	—	—	4,3
	3	7,2	9,1	—	12,6	17,8	5,1
Метилэтилендиамин	1	2,4	6,1	—	—	—	—1
	2	2,9	10,0	—	—	—	—3,6
	3	3,1	11,6	—	—	23,0	—4,7
Гистамин	1	1,4	5,2	—	—	—	—2,2
	2	2,1	8,4	—	—	—	—3,7
	3	2,5	10,5	—	—	20,9	—4,7
N-Этилэтилендиамин	1	2,7	6,2	—	—	—	—2,5
	2	3,4	10,4	—	—	—	—2,8
	3	3,8	11,8	—	—	22,6	—3,5
Глицин	1	—	—	—	—	—	3,5
	2	—	—	—	—	—	6,1
	3	8,6	10,2	—	14,8	20,0	7,9
Пиридин	1	1,0	—	—	—	—	0,8
	2	0,7	1,3	—	—	—	0,2
	3	0,5	1,35	2,6	4,1	—	0,2
	4	0,4	1,4	2,8	4,5	—	0,4
Пропилендиамин	1	3,0	6,5	—	—	—	0
	2	3,6	10,8	—	—	—	2,7
	3	4,0	14,0	—	—	27,6	4,7
Ацетилацетон	1	—	4,8	—	—	—	3,9
	2	—	8,5	—	—	—	6,7
	3	8,8	10,2	11,5	—	18,3	8,0
Ацетилацетон + + диоксан (1:1)	1	4,2	5,2	—	—	—	3,8
	2	6,4	8,5	—	—	—	5,4

* Для α-аминопропионовой кислоты и ацетилацетона $[\text{Me}^{2+}\text{A}^-]^{2-n}$.

Т а б л и ц а 51 (окончание)

A ⁻	n	Me ³⁺				A ⁻	n	Me ³⁺			
		Al	Ga	In	Tl			Al	Ga	In	Tl
F ⁻	1	—	—	—	2,9	Br ⁻	1	-0,6	-0,2	—	—
	2	—	10,1	—	3,9		2	-2,1	-1,4	—	—
	3	—	13,3	—	4,6		3	-3,3	-2,3	—	—
	4	—	15,3	—	5,0		4	-4,1	-2,9	3,7	—
	5	—	16,8	11,9	5,3		5	-4,6	-3,3	4,2	—
	6	21,6	17,8	12,5	5,5		6	-5	-3,6	4,4	—
Cl ⁻	1	0,8	—	—	—	J ⁻	1	-2,3	-1,6	—	12,1
	2	0,9	1,2	—	—		2	-5,6	-4,4	0,9	21,8
	3	1,1	1,4	—	—		3	-8,1	-6,3	0,6	29,1
	4	1,2	1,6	4,5	—		4	-10	-7,8	0,5	34,5
	5	1,3	1,7	5,0	21,3		5	-11,2	-8,9	0,4	38,3
	6	1,3	1,8	5,4	22,6		6	-12	-9,6	0,3	41,5

A	n	Me ³⁺						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Этилендиамин тетрауксусная кислота	1	—	15,47	—	—	16,25	—	—
Оксалоуксусная кислота	1	—	5,30	5,37	5,40	5,43	5,46	5,49
	2	9,57	9,65	9,76	9,81	9,86	9,90	9,95
Ацетилацетон	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—

A	n	Me ³⁺							
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
Этилендиаминтетрауксусная кислота	1	—	—	—	—	—	—	18,96	—
Оксалоуксусная кислота	1	—	5,61	—	5,77	5,71	5,80	—	—
	2	—	10,14	—	10,40	10,30	10,44	—	—
Ацетилацетон	1	6,25	6,48	6,60	7,05	6,80	7,15	7,25	7,40
	2	10,95	11,35	11,55	12,35	11,95	12,55	12,75	13,00
	3	14,55	15,10	15,38	16,45	15,90	16,75	17,00	17,25

в частности значения pK° для ацетилацетонов таллия (соответственно 9,1; 17,3 и 23,1), $\text{In}(\text{Acac})_3$ (24,1), и исправить значение pK° $\text{Ce}(\text{Acac})_3$ с 12,6 на 12,3. Данные для соединений магния и для иодидов следует признать ориентировочными.

СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ, НАХОДЯЩИХСЯ В СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Как известно, принцип соответственных состояний и вытекающие из него многочисленные следствия (см., например, [73]) приводят лишь к весьма приближенным результатам. Известно также, что в литературе описан ряд методов расчета, которые являются его уточнением [74, 75, 77—83]. Для его уточнения можно воспользоваться и методами сравнительного расчета. Рассмотрим эту возможность на примере температурной зависимости давления насыщенного пара.

1

Из принципа соответственных состояний следует, что температурная зависимость давления насыщенного пара для всех веществ должна выражаться общим уравнением

$$f(\pi, \tau) = 0, \quad (X,25)$$

т. е. данному значению приведенной температуры кипения $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$ должно соответствовать одинаковое для различных веществ значение приведенного давления насыщенного пара $\pi = \frac{P}{P_{кр}}$ (см., например, [84]). Однако совпадение зависимостей $\pi = f(\tau)$ имеет место лишь для нескольких веществ (к числу немногих примеров относятся CO и N₂ [85]). Поэтому одной (общей) $\pi - \tau$ кривой можно воспользоваться лишь для ориентировочных расчетов [86]¹. Следовательно, и уравнение

$$\tau_M = \tau_N = \tau_L = \dots (\pi_M = \pi_N = \pi_L = \dots), \quad (X,26)$$

в котором индексы отвечают различным веществам, является лишь грубым приближением. Поэтому и равенство

$$\tau_I = \tau_{II} (\pi_I = \pi_{II}), \quad (X,27)$$

являющееся распространением (X,26) с отдельных веществ на два ряда сходных соединений, приводит лишь к ориентировочным результатам. Но можно воспользоваться приближенным линейным соотношением

$$\tau_{II} = A_1 \tau_I + B_1 (\pi_I = \pi_{II}). \quad (X,28)$$

В нем сопоставлены приведенные температуры кипения в двух рядах сходных веществ при одинаковых приведенных давлениях [87]. Это уравнение — пример первого метода сравнительного расчета. Его можно рассматривать и как уточнение принципа соответственных состояний, так как (X,26) является предельным выражением (X,28) при $A_1 = 1$ и $B_1 = 0$. Наконец (X,28) можно толковать как распространение ранее описанного [88] приближенного уравнения

$$T_{II} = A_1 T_I + B_1 \quad (X,29)$$

с абсолютных температур кипения на приведенные.

Проверка (X,28) была проведена на примере *n*-алканов (стандартный ряд) и 2-метилалканов. Наиболее надежные результаты получаются,

¹ В литературе описан ряд уравнений, содержащих одну или несколько индивидуальных постоянных (или свойств жидкости), которые можно рассматривать, как уточнение уравнения (X, 26) (см., например, [54]).

если применять (X,28) в виде уравнения

$$\tau_{(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_{n-2}\text{H}_{2(n-2)+2}} = A_1 \tau_{\text{H-C}_n\text{H}_{2n+2}} + B_1, \quad (\text{X},30)$$

т. е. при сопоставлении рядов со сдвигом на одно соединение (сплошные прямые на рис. 257). Средняя ошибка расчета в интервале $\pi = 0,05—0,20$ равна $0,20^\circ$. Это означает, что переход от (X,27) — ему отвечает пунктир, проходящий на рис. 257 через координатный угол, — к (X,30) приводит к выигрышу в точности примерно в 50 раз (как видно из рисунка, уравнение (X,30) дает удовлетворительные результаты и при $\pi = 0,01$).

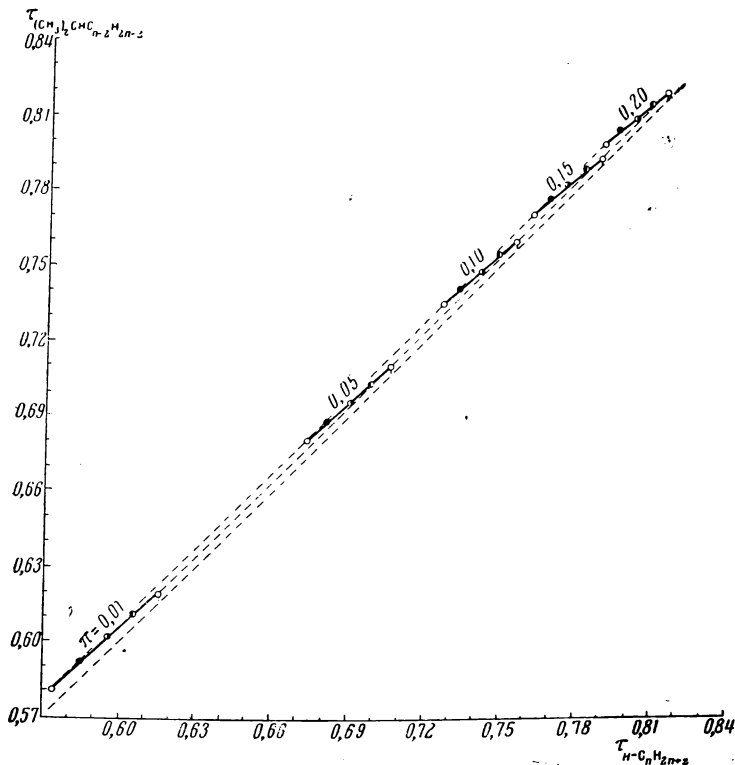


Рис. 257. Взаимосвязь между приведенными температурами кипения τ некоторых n -алканов и 2-метилалканов при различных приведенных давлениях π [89]

○ — $n = 3$; ● — $n = 4$; ○ — $n = 5$; ● — $n = 6$; ○ — $n = 7$

В первом приближении можно принять, что коэффициенты уравнения (X,30) меняются с π линейно. Это позволяет придать (X,30) следующий вид:

$$\tau_{(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_{n-2}\text{H}_{2(n-2)+2}} = (0,872 - 0,2863\pi) \tau_{\text{H-C}_n\text{H}_{2n+2}} - 0,20606\pi - 0,1005. \quad (\text{X},31)$$

С помощью (X,31) можно найти температуру кипения 2-метилалканов по температуре кипения n -алканов при любом давлении в указанном выше интервале значений π . Естественно, что переход от индивидуальных приведенных изобар (X,30) к их системе (X,31) приводит к снижению точности: средняя погрешность вычислений оказывается равной $0,73^\circ$.

Если на приведенных изобарах соединить точки для одних и тех же пар веществ (на рис. 257 во избежание загромождения чертежа это сде-

лено только для $n = 3$ и $n = 7$; штриховой пунктир), то также получится система прямых. Следовательно, наряду с (X,28) можно рекомендовать приближенное линейное уравнение

$$\tau_N = A_4 \tau_M + B_4, \quad (X,32)$$

в котором при одинаковых (но меняющихся от точки к точке) приведенных давлениях сравниваются приведенные температуры кипения двух сходных веществ М и N. Это уравнение является примером четвертого метода сравнительного расчета для частного случая фазового равновесия в однокомпонентной двухфазной системе и в то же время распространением правила Дюринга (см. стр. 142) с T на τ . Средняя погрешность вычисления по (X,32) при $\pi = 0,01 \div 0,20$ равна $0,14^\circ$. Таким образом, в данном случае уравнение (X,32) оказывается точнее (X,28). Кроме того, оно позволяет охватить более широкий интервал условий; это означает, что штрих-пунктирные линии на рис. 257 являются прямыми до больших значений π (практически вплоть до критической точки).

Закономерное изменение A_4 и B_4 в (X,32) позволяет рекомендовать приближенное уравнение

$$\tau_{\text{изо-C}_n\text{H}_{2n+2}} = (-0,005825 n + 1,0498) \tau_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} + 3,475 n - 33,1, \quad (X,33)$$

где n — число атомов углерода в молекуле соединения. Если при сопоставлении осуществить тот же сдвиг, что и при применении уравнения (X,30), т. е. сравнивать приведенные температуры кипения пропана и изобутана, бутана и изопентана и т. д., то средняя погрешность вычисления окажется равной $0,08^\circ$. Тогда, с учетом изменения A_4 и B_4 с n получим

$$\tau_{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_{n-2}\text{H}_{2(n-2)+2}} = (0,00650 n + 0,972) \tau_{n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}} - 0,0021 n + 0,0169 \quad (X,34)$$

(здесь n — число атомов углерода в молекуле n -алкана). Это уравнение для $n = 3-7$ в интервале значений $\pi = 0,01-0,9$ приводит к $\Delta_{\text{ср}} = 0,2^\circ$.

Найденными результатами можно воспользоваться для вычисления температур кипения высших *изо*-алканов. Результаты расчета по уравнению (X,34) для 2-метилоктана и 2-метилнонана, для которых температуры кипения при высоких давлениях неизвестны, приведены в табл. 52.

2

Аналогично изложенному вытекающее из принципа соответственных состояний следствие

$$\pi_M = \pi_N = \pi_L = \dots (\tau_M = \tau_N = \tau_L = \dots) \quad (X,35)$$

или его распространение с отдельных веществ на их ряды

$$\pi_I = \pi_{II} \quad (\tau_I = \tau_{II}) \quad (X,36)$$

можно уточнить в виде соотношения

$$\pi_{II} = A_1 \pi_I + B_1 \quad (\tau_I = \tau_{II}). \quad (X,37)$$

В нем сравниваются приведенные давления насыщенного пара в двух рядах сходных веществ в зависимости от их приведенной температуры кипения [90]. Это соотношение, как и (X,28), представляет собой пример первого метода сравнительного расчета в применении к одной из характеристик фазового превращения в однокомпонентных системах.

Результаты вычисления значений температур кипения t (°C)
2-метилоктана и 2-метилнонана [87]*

2-метилоктан		2-метилнонан	
P , атм	t	P , атм	t
0,228	100,06 (99,96)	0,209	118,99 (199,04)
1,14	150,83 (151,12)	1,045	170,60 (170,23)
2,28	179,37	2,09	199,92 (200,23)
3,42	197,17	4,18	233,77 (233,40)
4,56	212,86	6,27	255,82
6,84	242,65	8,36	276,22
9,12	251,45	10,45	287,33
11,40	264,4	12,54	303,7
13,68	279,0	14,63	312,8
15,96	288,0	16,72	325,5
18,24	300,0	18,82	332,7
20,52	308,4		

* В скобках указаны температуры кипения при соответствующих давлениях, рекомендованные как наиболее надежные [89].

Уравнения (X,35) и (X,36) можно рассматривать как предельный случай (X,37) при $A_1 = 1$ и $B_1 = 0$.

Проверка (X,37) на примере уравнения

$$\pi_{1-C_nH_{2n}} = A_1 \pi_{n-C_nH_{2n+2}} + B_1 (\tau_{1-C_nH_{2n}} = \tau_{n-C_nH_{2n+2}}) \quad (X,38)$$

для $n = 3-7$ в интервале $\tau = 0,5-0,8$ дала удовлетворительные результаты (см. рис. 258; пунктирная прямая отвечает уравнению (X,36)). Учет изменения A_1 и B_1 в (X,38) с τ привел к уравнению

$$\pi_{1-C_nH_{2n}} = (1,01 + 0,188\tau) \pi_{n-C_nH_{2n+2}} - \frac{3,773}{\tau} + 3,188. \quad (X,39)$$

Наряду с (X,37) можно рекомендовать и уравнение

$$\lg \pi_{II} = A_1 \lg \pi_I + B_1, \quad (X,40)$$

также являющееся одним из возможных вариантов уточнения (X,36). Это уравнение можно рассматривать и как обобщение уравнения

$$\lg P_{II} = A_1 \lg P_I + B_1 \quad (X,41)$$

с абсолютных давлений и температур на приведенные. Коэффициент B_1 в уравнении (X,37) отличается от нуля, и поэтому коэффициент A_1 в уравнении (X,40)— от единицы. Константы уравнения (X, 41) также закономерно изменяются с τ .

Нанеся на рис. 258 несколько приведенных изотерм и мысленно соединив точки для одних и тех же пар веществ, получим ряд линий, каждая из которых будет отвечать приближенному уравнению

$$\lg \pi_N = A_4 \lg \pi_M + B_4. \quad (X,42)$$

Это уравнение совпадает с рекомендованным Гордоном и Отмером [57]. Оно является примером четвертого метода сравнительного расчета (см. главу IV, стр. 144), а также уточнением (X,35).

Можно было бы привести и другие примеры уточнения различных следствий, вытекающих из принципа соответственных состояний. Необходимо подчеркнуть, что даже те из них, которые приводят лишь к самым

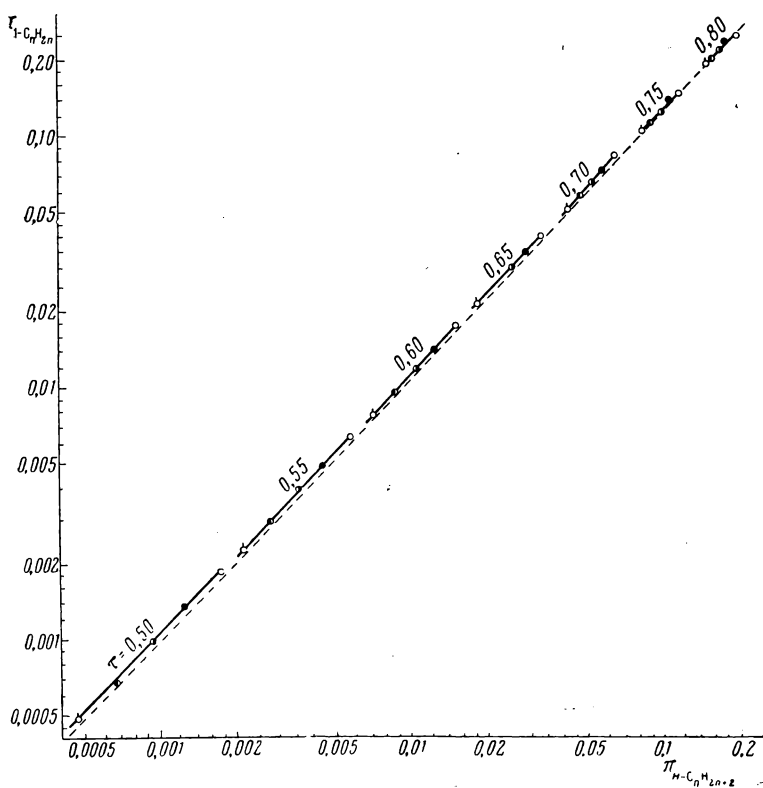


Рис. 258. Взаимосвязь между приведенными давлениями π сухого насыщенного пара некоторых n -алканов и 1-алкенов при различных приведенных температурах τ [89]

Обозначения те же, что и на рис. 257

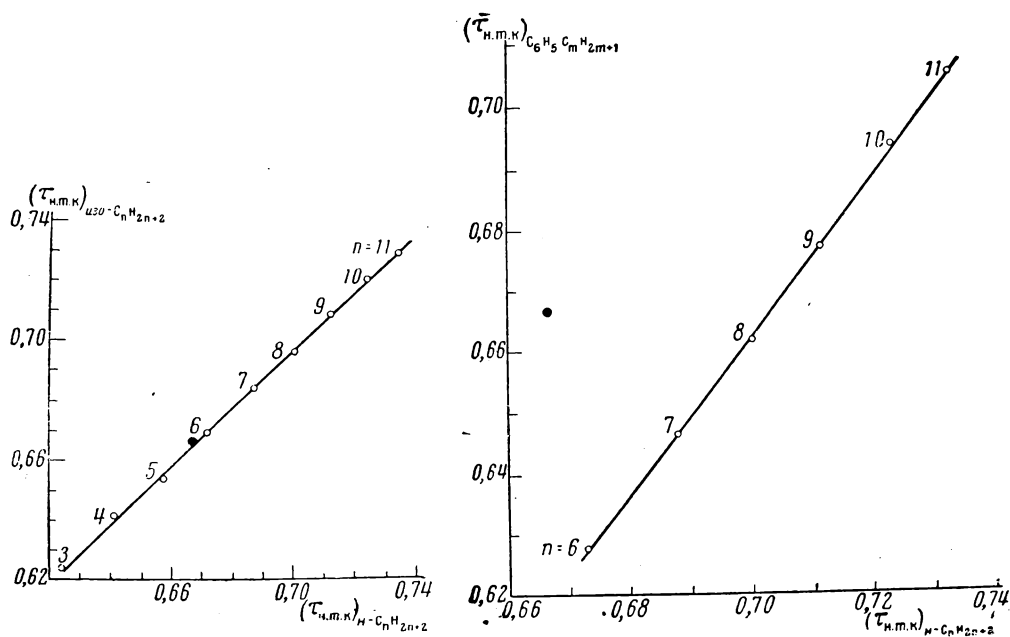


Рис. 259. Взаимосвязь между приведенными нормальными температурами кипения $\tau_{н.т.к}$ некоторых n -алканов и 2-метилалканов [89]

● — по (X, 43)

Рис. 260. Взаимосвязь между приведенными нормальными температурами кипения $\tau_{н.т.к}$ некоторых n -алканов и n -алкилбензолов [89]

● — по (X, 43)

ориентировочным результатам, будучи уточнены подобным образом — становятся более удовлетворительными. Так, если правило Гульберга [91] — Гюи [92]

$$\tau_{\text{н.т.к}} \approx 2/3 \quad (\text{X},43)$$

приводит к грубо приближенным результатам (для примера укажем, что для *n*-алканов отклонение от опытных данных, — кроме пентана и гексана, — превышает 10°), то приближенное линейное уравнение

$$(\tau_{\text{н.т.к}})_{\text{II}} = A_1(\tau_{\text{н.т.к}})_{\text{I}} + B_1, \quad (\text{X},44)$$

рекомендованное в статье [93], приводит к выигрышу точности примерно на один порядок. Это означает, что вместо одной точки, соответствующей

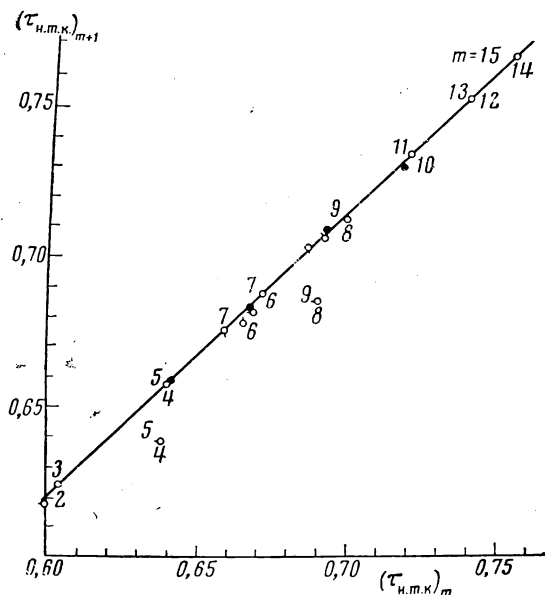


Рис. 261. Взаимосвязь между приведенными нормальными температурами кипения $\tau_{\text{н.т.к}}$ углеводородов различных гомологических рядов с четным m и нечетным $(m+1)$ числом атомов углерода [89]

○ — *n*-алканы; ● — 2-метилалканы; ◐ — 2,2-диметилалканы; ◑ — 2,3-диметилалканы; ○ — 1-алкены

(X,43), получается линия, близкая к прямой, т. е. отвечающая (X,44), причем эта точка часто расположена далеко от линии. Так, если для некоторых гомологических рядов (например для 2-метилалканов, рис. 259) точка и линия почти совпадают, то для *n*-алкилбензолов (рис. 260) и многих других рядов (их большинство) точка расположена далеко от линии и, как правило, над ней.

В данном случае можно рекомендовать воспользоваться и попарным сопоставлением значений свойств соседних членов ряда (см. главу I, стр. 56), т. е. приближенным уравнением

$$(\tau_{\text{н.т.к}})_{m+1} = A_1 (\tau_{\text{н.т.к}})_m + B_1. \quad (\text{X},45)$$

Справедливость (X,45) иллюстрируется рис. 261 (во избежание загромождения чертежа часть данных опущена). Из чертежа виден сходный характер изменения $\tau_{\text{н.т.к}}$ в гомологических рядах углеводородов, наиболь-

шая надежность данных для n -алканов, неточность значений $T_{кр}$ для других рядов (особенно для 1-алкенов). И в данном случае (см. также стр. 221 сл.) коэффициенты A_1 и B_1 в первом приближении можно считать не зависящими от природы гомологических рядов углеводородов.

НЕКОТОРЫЕ ПРИБЛИЖЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

В литературе описаны и широко используются многочисленные закономерности вида

$$f(G', G'', \dots) \cong \text{const} = K, \quad (X,46)$$

где K — комплекс свойств (см., например, [94]). В большинстве своем эти уравнения являются весьма приближенными. Одной из возможностей их уточнения является использование метода сравнительного расчета, в частности, приближенного линейного соотношения вида

$$K_{II} = A_1 K_I + B_1. \quad (X,47)$$

В нем значения свойства K сравниваются в двух рядах сходных веществ.

Целесообразность перехода от (X,46) к (X,47) покажем на примере правила Трутона [95]

$$\frac{\Delta H_{н.т.к}}{T_{н.т.к}} = 21, \quad (X,48)$$

часто применяющегося для оценки теплоты парообразования в нормальной точке кипения $\Delta H_{н.т.к.}$ по его нормальной точке кипения $T_{н.т.к.}$. Известно, что это правило является весьма приближенным. Даже если отбросить ассоциированные вещества, отклонение от (X,48) достигает очень больших величин. Известно также, что многочисленные уравнения, являющиеся по своему существу уточнением правила Трутона и, в частности, те из них, в которых величина $\frac{\Delta H_{н.т.к}}{T_{н.т.к}}$ выражена как функция $T_{н.т.к.}$, не приводят к достаточно точным результатам (см., например, [96]). Аналогичные соображения в большинстве случаев справедливы и в отношении других зависимостей типа (X,46).

Посмотрим, что дает замена (X,48) на уравнение

$$\left(\frac{\Delta H_{н.т.к}}{T_{н.т.к}} \right)_{II} = A_1 \left(\frac{\Delta H_{н.т.к}}{T_{н.т.к}} \right)_I + B_1. \quad (X,49)$$

В качестве рядов однотипных соединений выберем углеводороды, для которых данные по теплотам парообразования наиболее полны и достоверны, в качестве стандартного ряда выберем самый изученный (по числу соединений) ряд n -алканов. Для единообразия все величины заимствованы из одного источника — сводки [97].

В качестве примера (X,49) укажем на уравнение

$$\left(\frac{\Delta H_{н.т.к}}{T_{н.т.к}} \right)_{изо-C_nH_{2n+2}} = 1,294 \left(\frac{\Delta H_{н.т.к}}{T_{н.т.к}} \right)_{n-C_nH_{2n+2}} - 6,235. \quad (X,50)$$

Оно приводит для четырех 2-метилалканов к средней погрешности 0,01 ккал/моль·град, в то время как уравнение (X,48) дает погрешность в 0,92 ккал/моль·град.

Проверка на некоторых других рядах (3-метилалканы, n -алкилциклопентаны, n -алкилциклогексаны, 1-алкены) показала, что переход от

(X,48) к (X,49) приводит к уменьшению погрешности вычислений на один-два порядка (средняя ошибка расчета для 19 соединений уменьшилась с 0,66 до 0,01 ккал/моль·град) [98]. Таким образом, отказ от допущения, что в (X, 49) $A_1 = 1$ и $B_1 = 0$, приводит к значительному выигрышу в точности.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Янь Го-сень. Ж. физ. химии, 34, 1647 (1960).
2. М. Х. Карапетьянц. Вестник технич. и экономич. информации, № 3, 16 (1961).
3. М. Х. Карапетьянц. В кн.: Научно-техническая конференция МХТИ им. Д. И. Менделеева. Тезисы докладов. М., 1960, стр. 9.
4. А. И. Бродский. Химия изотопов. Изд. 2. М., Изд-во АН СССР, 1957.
5. И. Киршенбаум. Тяжелая вода. М., ИЛ, 1953.
6. И. Б. Рабинович, В. Д. Федоров, Н. П. Пасхин, М. А. Авдесняк, Н. Я. Пименов. Докл. АН СССР, 105, 108 (1955).
7. И. Б. Рабинович, З. В. Волохова. Докл. АН СССР, 122, 844 (1958).
8. В. Н. Хлебникова, В. П. Морозов. Укр. хим. ж., 24, 3 (1958).
9. Я. И. Варшавский, С. Э. Вайсберг. Ж. физ. химии, 29, 523 (1955).
10. E. R. Thornton. J. Am. Chem. Soc., 84, 2474 (1962).
11. Физический энциклопедический словарь, т. 2. М., Изд-во «Сов. энциклопедия», 1962, стр. 147.
12. R. L. Herpolette, R. E. Robertson. J. Am. Chem. Soc., 88, 1834 (1961).
13. А. М. Розен, А. И. Михайличенко. Докл. АН СССР, 148, 1133 (1963).
14. А. М. Розен, А. И. Михайличенко. Докл. АН СССР, 148, 1354 (1963).
15. А. П. Пурмаль. Ж. физ. химии, 30, 176 (1956).
16. И. Б. Рабинович. Ж. физ. химии, 34, 423 (1960).
17. А. Ф. Капустинский, Р. Т. Каньковский. Ж. физ. химии, 32, 2810 (1958).
18. А. Ф. Капустинский, Р. Т. Каньковский. Ж. физ. химии, 33, 722 (1959).
19. И. Б. Рабинович, В. А. Горбушенков. Докл. АН СССР, 120, 566 (1958).
20. J. P. Chittum, V. K. La Mer. J. Am. Chem. Soc., 59, 2425 (1937).
21. Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М., 1952.
22. C. C. Stephenson, J. M. Corbella, L. A. Russell. J. Chem. Phys., 21, 1110 (1953).
23. M. W. Cook, S. N. Hanson, B. J. Alder. J. Chem. Phys., 26, 748 (1957).
24. L. G. Longworth, D. A. MacInnes. J. Am. Chem. Soc., 59, 1666 (1937).
25. E. Hetland. J. Am. Chem. Soc., 68, 2532 (1946).
26. E. C. Noan. J. Am. Chem. Soc., 71, 102 (1949).
27. S. R. Gunn, Le Roy G. Green. J. Am. Chem. Soc., 80, 4782 (1958).
28. В. А. Пономаренко, Г. Я. Зуева, Н. С. Андреев. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1758.
- 28а. В. С. Коган, А. С. Булатов. Ж. эксперимент. теорет. физики, 42, 1499 (1962).
29. В. С. Коган, Т. Г. Омаров. Ж. эксперимент. теорет. физики, 44, 1878 (1962).
30. E. W. Washburn, E. R. Smith, M. Frandsen. J. Chem. Phys., 1, 288 (1933).
31. P. W. Selwood, A. A. Frost. J. Am. Chem. Soc., 55, 4335 (1933).
32. D. B. Luten. Phys. Rev., 45, 161 (1934).
33. L. W. Tilton, J. K. Taylor. J. Res. Natl. Bur. Stand., 13, 207 (1934).
34. K. Stokland. Kgl. Norske Videnskab. selskabs Forh., 10, N 39, 145 (1937).
35. И. Б. Рабинович, В. Г. Голов, Н. А. Ефимова, С. М. Рустамов. Докл. АН СССР, 114, 590 (1957).
36. Г. А. Андреев. Докл. АН СССР, 145, 358 (1962).
- 36а. R. W. Ramette, R. F. Broman. J. Phys. Chem., 67, 942 (1963).
- 36б. R. W. Ramette, E. A. Dratz. J. Phys. Chem., 67, 940 (1963).
37. И. Б. Рабинович, В. П. Кучерявый, П. Н. Николаев. Ж. физ. химии, 32, 1499 (1959).
38. J. A. Dixon, R. W. Schiessler. J. Phys. Chem., 58, 430 (1954).
39. K. Stokland, E. Ronaess, L. Transtad. Trans. Faraday Soc., 35, 342 (1939).
40. R. C. Hardy, R. L. Cottingham. J. Res. Natl. Bur. Stand., 42, 573 (1949).
41. R. Schrader, K. Wirtz. Z. Naturforsch., 6a, 220 (1951).
42. P. Isberg, L. Lundberg. Z. Naturforsch., 9a, 472 (1954).

43. J. R. Heiks, M. K. Barnett, K. V. Jones, E. Orban. *J. Phys. Chem.*, 58, 488 (1954).
44. G. M. Hebert, H. F. McDuffie, C. H. Secey. *J. Phys. Chem.*, 62, 431 (1959).
45. E. Bartholomé, K. Clusius. *Z. phys. Chem.*, B28, 175 (1935).
46. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang. *Z. phys. Chem.*, B33, 120 (1936).
47. F. T. Miles, A. W. C. Menzies. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1067 (1936).
48. K. Niwa, E. Shimazaki. *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.*, ser. III, 3, 35 (1940).
49. F. D. Rossini, J. W. Knowlton, H. L. Johnston. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 24, 369 (1940).
50. S. T. Bowden, J. M. Costello. *Rec. trav. chim.*, 77, 32 (1955).
51. R. W. Shearman, A. W. C. Menzies. *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 185 (1937).
52. P. F. Chester, J. S. Dugdale. *Phys. Rev.*, 95, 278 (1954).
53. Янь Го-сень, М. Х. Карапетьянц. *Acta sci. natur. Univ. Szechuan.*, N 6, 71 (1959).
54. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуан-гюе. Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1961.
55. J. Wyman, E. N. Ingalls. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1182 (1938).
56. A. O. McDougall, F. A. Long. *J. Phys. Chem.*, 66, 429 (1962).
57. D. H. Gordon. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 35, 851 (1943); D. H. Othmer. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 34, 1072 (1942).
58. K. T. Lefflek, J. A. Llewellyn, R. E. Robertson. *Canad. J. Chem.*, 38, 1505 (1960).
59. М. Х. Карапетьянц, Э. В. Скленинская. *Ж. физ. химии*, 38, 1312 (1964).
60. Э. В. Скленинская, М. Х. Карапетьянц. *Ж. неорг. химии*, 9, 2564 (1964).
61. М. Х. Карапетьянц. *Ж. физ. химии*, 29, 938 (1955).
62. К. Б. Яцимирский. *Ж. общ. химии*, 24, 1498 (1954).
63. W. C. A. Wise, C. V. Davies. *J. Chem. Soc.*, 1938, 273.
64. К. Б. Яцимирский, В. Д. Тетюшкина. *Ж. неорг. химии*, 2, 320 (1957).
65. Я. И. Турьян, Б. П. Жанталай. *Ж. неорг. химии*, 5, 1749 (1960).
66. Я. И. Турьян, Ю. С. Милявский. *Ж. неорг. химии*, 5, 2243 (1960).
67. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
68. J. Bjerrum. *Stability constants*, vol. 1. London, 1957.
69. H. Magnus. *Z. anorg. allg. Chem.*, 124, 289 (1922).
70. Ю. В. Ходаков. Элементы электростатической химии. М., ОНТИ, 1934.
71. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
72. А. А. Гринберг. Химия координационных соединений. М., Госхимиздат, 1955.
73. Е. В. Бирон. Учение о соответственных состояниях (дополнит. глава). — В кн.: О. Д. Хвольсон. Учение о газах и жидкостях. М.—Л., ГИЗ, 1923.
74. K. S. Pitzer, D. Z. Lippman, R. F. Curl, C. M. Huggins, D. E. Petersen. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3433 (1955).
75. L. Riedel. *Chem.—Eng.—Tech.*, 24, 353 (1952).
76. L. Riedel. *Chem.—Eng.—Tech.*, 26, 83 (1954).
77. Л. П. Филиппов. Вестник МГУ, серия мат., мех., астроном., физ., хим., № 1, 111 (1956).
78. Л. П. Филиппов. Вестник МГУ, сер. мат., мех., астроном., физ., хим., № 1, 95, 1956.
79. Л. П. Филиппов. Вестник МГУ, сер. мат., мех., астроном., физ., хим., № 1, 85 (1957).
80. Л. П. Филиппов. *Ж. физ. химии*, 31, 1136 (1957).
81. Л. П. Филиппов. *Ж. физ. химии*, 31, 1999 (1957).
82. Л. П. Филиппов. *Ж. физ. химии*, 32, 986 (1958).
83. И. С. Бадильес. Рабочие вещества и процессы холодильных машин. М., Госторгиздат, 1962.
84. О. Д. Хвольсон. Курс физики, т. III. Теплота. М., ГИЗ, 1923.
85. E. A. Guggenheim. *Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and physist.* Amsterdam, 1957, p. 53.
86. М. Х. Карапетьянц. Примеры и задачи по химической термодинамике. Изд. 3. М., Росвузиздат, 1963.
87. М. Х. Карапетьянц, Г. В. Жуков. *Ж. физ. химии*, 38, 1015 (1964).
88. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 23, 3 (1956).
89. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, справочник. Под ред. В. М. Татевского. М., Гостоптехиздат, 1960.
90. М. Х. Карапетьянц, Ю. М. Хожайнов. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 44, 10 (1964).
91. C. M. Guldberg. *Z. phys. Chem.*, 5, 374 (1890).
92. P. A. Guye. *Bull. Soc. chim.*, 4, 262 (1890).

93. М. Х. Карапетьянц, С. В. Варнаков. Ж. физ. химии, 38, 1679 (1964).
94. J. H. Partington. An advanced treatise on physical chemistry. Vol. II. London. 1951.
95. F. Trouton. Phil. Mag., 18, 54 (1884).
96. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Изд. 2. М., Госхимиздат, 1953.
97. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Теплоты испарения углеводородов.— В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. М. Татевского. М., Гостоптехиздат, 1960, гл. VII.
98. М. Х. Карапетьянц, Э. И. Боев. Ж. физ. химии, 38, 1019 (1964).

МЕТОД КОМБИНИРОВАННОГО РАСЧЕТА

В настоящей главе описано сочетание методов сравнительного расчета с некоторыми другими методами. Это сочетание под названием метода комбинированного расчета физико-химических свойств было разработано автором совместно с Чэн Гуанг-юе [1—10, 33] и изложено в монографии [11, 11a] (см. также [12]). Метод состоит из сочетания интерполяции по параметрам, экстраполяции по параметрам, экстраполяции по веществам и экстраполяции по свойствам. Описание этого метода дадим на примере температурной зависимости давления насыщенного пара и частично на примере вязкости.

ИНТЕРПОЛЯЦИЯ ПО ПАРАМЕТРАМ

На основании анализа описанных в литературе уравнений $P=f(T)$ [11] для интерполяции по параметрам рекомендовано уравнение Антуана [13—15]

$$\lg P = a - \frac{b}{c+t}, \quad (\text{XI},1)$$

содержащее три индивидуальные постоянные. В настоящее время это уравнение широко используется для обобщения опытных данных. Оно удобно не только потому, что достаточно надежно, но и потому, что легко позволяет найти $t = \varphi(P)$, $\partial P / \partial t$ и $\partial t / \partial P$. Для получения точных результатов следует разделить интервал сосуществования жидкости и пара на три части (низкие, средние и высокие давления)¹ и применить это уравнение для каждой части отдельно. При этом условии погрешность вычисления лежит в пределах ошибок опыта [11]. Достоинством уравнения (X,1) является также легкость определения его коэффициентов. Для этого можно воспользоваться одним из трех методов: графическим, алгебраическим усреднением и методом наименьших квадратов [12].

ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ПО ПАРАМЕТРАМ

1

Допустим, что мы знаем константы уравнения (XI,1) в том интервале давлений, в котором оно дает хорошие результаты. Предположим, что это интервал средних давлений. Последнее допущение является весьма существенным, так как для большинства изученных веществ

¹ Примерно $0,001 \div 30$ мм; 30 мм $\div 2$ атм и 2 атм $\div P_{\text{кр}}$.

опытные данные известны только при умеренных давлениях, а для тех веществ, для которых измерения проведены в широком интервале давлений, наиболее надежными обычно являются значения температур кипения именно при этих условиях. Возникает вопрос: можно ли получить отсутствующие данные при низких и высоких давлениях? Отрицательный ответ на этот вопрос непосредственно следует из рис. 262. Таким образом, уравнение (XI,1), будучи достаточно надежным для интерполяции, не может быть рекомендовано для экстраполяции.

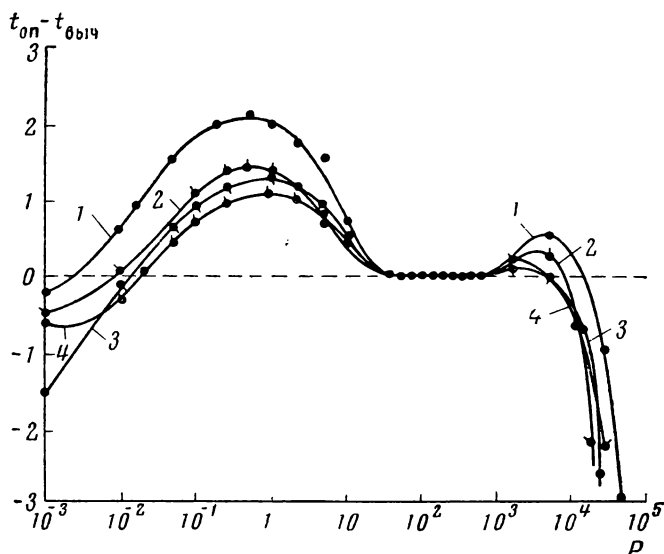


Рис. 262. Результаты экстраполяции по уравнению (XI, 1) на низкие и высокие давления P (мм рт. ст.) [18, 20]

1 — 1-бутен; 2 — 2-метилпропан; 3 — n -пентан; 4 — этан

Для экстраполяции по параметрам необходимо обратиться к сравнительным методам вычисления, т. е. к уравнениям

$$t_N = A_4 t_M + B_4, \quad (\text{XI}, 2)$$

$$T_{N1}^{-1} = A_4 T_M^{-1} + B_4, \quad (\text{XI}, 3)$$

$$\lg T_N = A_4 \lg T_M + B_4 \quad (\text{XI}, 4)$$

или

$$\lg P_N = A_4 \lg P_M + B_4, \quad (\text{XI}, 5)$$

описанным в главе IV. Надежность экстраполяции по этим уравнениям была проверена на некоторых n -алканах. В качестве стандартного вещества во всех случаях был выбран n -гексан. Вычисления по уравнениям (XI,2), (XI,3) и (XI,4) проведены на основании наиболее надежных данных в интервале давлений от 50 до 760 мм; для уравнения (XI,5) в тех случаях, когда это было возможно, использованы величины, которые считаются достаточно надежными. В основу расчета положены следующие экспериментальные данные: для C_2H_6 — [16]; C_4H_{10} — [17]; C_5H_{12} , C_9H_{20} и $C_{12}H_{26}$ — [18] и для $C_{16}H_{34}$ — [19]. Результаты вычислений приведены в табл. 53. Из нее видно, что экстраполяция по уравнениям (XI,2—XI,4) приводит к удовлетворительным результатам, причем наибо-

Среднее отклонение результатов вычисления по уравнениям (XI, 2—XI, 5)
от экспериментальных данных [11]

Уравне- ния	$t, ^\circ\text{C}$			$\frac{\Delta P}{P}, \%$	
	низкие давления *	средние давления **	высокие давления **	средние давления **	высокие давления ***
(XI,2)	0,7	0,04	0,73	0,10	1,67
(XI,3)	0,5	0,07	1,26	0,30	3,04
(XI,4)	0,3	0,02	0,17	0,08	0,44
(XI,5)	—	0,01	0,96	3,95	2,04

* Экстраполяция.

** Интерполяция.

*** См. стр. 346—347.

лее точные данные получаются по уравнению (XI,4). Проверка, проведенная на опытном материале для различных органических соединений, в общем подтвердила эти выводы.

2

При использовании методов сравнительного расчета, в частности уравнения (XI,4), важным является вопрос о стандартном веществе, так как от выбора этого вещества во многом зависит надежность результатов вычислений. Стандартное вещество в рассматриваемом случае должно отвечать следующим требованиям:

1) экспериментальные (или вычисленные) данные по температурной зависимости давления пара стандартного вещества должны быть по возможности точными во всем интервале сосуществования фаз;

2) желательно, чтобы стандартное вещество принадлежало к тому же гомологическому ряду, что и изучаемое вещество, т. е. для каждого ряда сходных веществ следует иметь свое стандартное вещество. Это особенно важно для экстраполяции по веществам (подробнее см. стр. 351 сл.);

3) желательно, чтобы стандартное вещество находилось ближе к середине рассматриваемого ряда веществ.

Следует отметить, что не всегда удовлетворяются все перечисленные требования одновременно. В тех случаях, когда поставлена задача решить лишь один конкретный вопрос, некоторые из них отпадают. Так, если необходимо осуществить только экстраполяцию по параметрам, то вторым требованием можно пренебречь. С другой стороны, например, при экстраполяции по веществам важно выбрать в качестве стандартного вещества гомолог, расположенный в середине ряда. Если для него полных и точных данных нет, можно воспользоваться методом, изложенным в следующем разделе (см. стр. 342).

Выбор стандартного вещества покажем на примере *n*-алканов. Если для них в качестве стандартного вещества выбрать *n*-пентан или *n*-бутан, то это будет не очень удачно, так как тогда стандартное вещество окажется вблизи начала ряда. *n*-Гептан или *n*-октан, хотя и расположены ближе к центру ряда, но отпадают вследствие неточности для этих веществ данных по температурам кипения при высоких давлениях. Для веществ выше *n*-октана вообще нет экспериментальных данных при высоких давлениях, и, следовательно, использование их как стандартного вещества исключается.

Поэтому в качестве стандартного вещества выбираем *n*-гексан; но и для него при низких давлениях точные экспериментальные данные также отсутствуют; однако их можно найти расчетным путем, обратившись к изложенному ниже методу, который можно назвать методом обратного вычисления.

3

Метод обратного вычисления, который можно рекомендовать для решений задачи проверки и расширения интервала значения свойств стандартного вещества (если интервал изменения температуры для рассматриваемого вещества больше, чем для стандартного), состоит в расчете зависимости $f(P, T) = 0$ для стандартного вещества по зависимости $f(P, T) = 0$ для его гомологов. В случае применения уравнения (XI,4) ему отвечает соотношение

$$\lg T_0 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{1}{A_{4i}} (\lg T_i - B_{4i}). \quad (\text{XI},6)$$

Здесь T_0 — температуры кипения стандартного вещества, T_i — температуры кипения его гомологов и m — число изученных гомологов.

Рассмотрим этот метод на примере *n*-алканов, приняв, как и ранее, в качестве стандартного вещества *n*-гексан.

В работе [20] были изучены 19 веществ, в том числе ряд метан—*n*-пентан. Температуры кипения измерялись в интервале от 0,001 до 10 мм рт. ст. с погрешностью порядка 0,5°. Воспользовавшись результатами этой работы, можно следующим путем получить достаточно надежные данные для гексана при низких давлениях.

Если выбранное нами уравнение (XI,4), коэффициенты которого найдены на основании данных для различных *n*-алканов при средних давлениях, справедливо и при низких давлениях, то при любом (постоянном) значении P в этой области в соответствии с (XI,6)

$$\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{1}{A_{4i}} (\lg T_i - B_{4i}) = \text{const} = \lg T_{n-C_6H_{14}}. \quad (\text{XI},7)$$

Здесь индекс i соответствует числу атомов углерода в молекуле, а m — числу углеводородов, по которым производится расчет; в данном случае $m = 4$ и $i = 2, 3, 4, 5$ ¹. Результаты расчета по этому уравнению приведены в табл. 54. Из таблицы видно, что для этана, *n*-бутана и *n*-пентана значения $\frac{1}{A_4} (\lg T_i - B_4)$ действительно при каждом давлении практически

одинаковы, погрешность сравнительно велика только при температуре ниже точки кристаллизации соответствующих углеводородов. Лишь для пропана наблюдаются систематические отклонения (в сторону уменьшения). При этом разница между этими величинами для пропана и трех других углеводородов с уменьшением давления возрастает. На рис. 263 эти данные представлены для всех перечисленных веществ при различных давлениях вплоть до критической точки.

Как видно из чертежа, линия для пропана, в отличие от линий для других гомологов в области давлений, измеренных в [20], искривляется. Трудно представить себе, что линейные соотношения, справедливые для веществ, расположенных перед данным веществом (C_3H_8) и после него, нарушаются для самого вещества. Вероятнее всего предположить, что указанное выпадение пропана вызвано недостаточной точностью эксперимен-

¹ При низких давлениях метан находится в твердом состоянии.

Расчет температур кипения *n*-гексана при низких давлениях по методу обратного вычисления (см. стр. 342) [11]

Р, мм рт. ст.	i	T _i , °K	$\frac{1}{A_{4i}} (\lg T_i - B_{4i})$	T _{n-C₆H₁₄} , °K		T _{ср} - T _{отд}
				отдельная	средняя	
0,001 *	2	83,4 **	2,21504	164,1	164,7*	+0,6
	3	105,4	2,21076	162,5		+2,2 ***
	4	127,7 **	2,21676	164,7		0,0
	5	147,5	2,21831	165,3		-0,6
0,01	2	91,4 **	2,25209	179,0	179,6	+0,6
	3	115,8	2,24948	177,6		+2,0 ***
	4	140,0	2,25480	179,8		-0,2
	5	161,2	2,25529	180,0		-0,4
0,05	2	98,6 **	2,28224	191,5	192,1	+0,6
	3	124,4	2,27896	190,1		+2,1 ***
	4	150,0	2,28401	192,3		-0,2
	5	172,2	2,28431	192,5		-0,4
0,1	2	101,9	2,29545	197,5	198,0	+0,5
	3	128,4	2,29198	195,9		+2,1 ***
	4	154,8	2,29718	198,2		-0,2
	5	177,4	2,29704	198,2		-0,2
0,5	2	110,6	2,32833	213,0	213,3	+0,3
	3	139,2	2,32521	211,5		+1,8 ***
	4	167,0	2,32888	213,3		0,0
	5	191,5	2,32959	213,6		-0,3
1,0	2	114,7	2,34269	220,2	220,5	+0,3
	3	144,4	2,34031	218,9		+1,6 ***
	4	172,9	2,34340	220,5		0,0
	5	198,2	2,34425	220,9		-0,4
2,0	2	119,1	2,35805	228,1	228,3	+0,2
	3	150,0	2,35597	227,0		+1,3 ***
	4	179,3	2,35859	228,4		-0,1
	5	205,0	2,35862	228,4		-0,1
5,0	2	125,6	2,37937	239,5	239,5	0,0
	3	158,2	2,37787	238,7		+0,8 ***
	4	188,5	2,37951	239,6		0,0
	5	215,1	2,37912	239,4		+0,1
10,0	2	130,7	2,39534	248,5	248,6	+0,1
	3	164,8	2,39468	248,1		+0,5 ***
	4	195,9	2,39566	248,7		-0,1
	5	223,4	2,39526	248,5		+0,1

* Ниже точки кристаллизации *n*-гексана.

** Ниже точки кристаллизации данного углеводорода

*** Для пропана исходные экспериментальные данные [10], по-видимому, неточны (см. рис. 263).

Экстраполяция методом обратного вычисления значений температур кипения
некоторых *n*-алканов C_nH_{2n+2} выше критической точки [11] *

<i>i</i>	<i>P</i> , атм	<i>T_i</i> , °K	$\lg T_i - B_{4i}$	$\frac{1}{A_{4i}}(\lg T_i - B_{4i})$	<i>T_{n-C₆H₁₄}</i> , °K
1	25 **	172,34	3,151090	2,695025	495,48
	30	177,63	3,164639	2,706613	508,88
	35	182,33	3,175981	2,716313	520,37
	40	186,58	3,185988	2,724872	530,33
	45	190,47	3,194950	2,732537	540,18
2	25 **	275,64	2,917431	2,694827	495,26
	30	283,43	2,929335	2,706008	508,17
	35	290,33	2,939781	2,715658	519,59
	40	296,55	2,948987	2,724162	529,86
	45	302,24	2,957241	2,731787	539,25
3	25 **	341,91	2,845258	2,694991	495,44
	30	351,37	2,857111	2,706218	508,41
	35	359,69	2,867274	2,715844	519,81
	40	367,16	2,876201	2,724301	530,03
4	25 **	400,57	2,800245	2,694609	495,00
	30	411,37	2,811800	2,705737	507,84
	35	420,91	2,821756	2,715308	519,17
5	25 **	451,86	2,747142	2,695499	496,02
	30	463,95	2,758609	2,706738	509,02

* Экспериментальные данные: CH_4 [21], C_2H_6 [22], C_3H_8 [23, 24], $n-C_4H_{10}$ [10], $n-C_5H_{12}$ [25].

** Включено для оценки точности метода расчета.

тальных данных. Добавим к этому, что (как это видно из того же чертежа) даже вещества другого гомологического ряда углеводородов дают (при сравнении с *n*-гексаном) прямую, хотя и с несколько меньшей точностью.

Поэтому значения температур кипения *n*-гексана при низких давлениях были вычислены только по температуре кипения этана, бутана и пентана; они приведены в шестой графе табл. 54. Из данных последнего столбца этой таблицы можно заключить, что полученные результаты достаточно удовлетворительны: все они лежат в интервале ошибок опыта. Даже при давлении 0,001 мм рт. ст., т. е. ниже точки кристаллизации, максимальные отклонения не превышают $\pm 0,6^\circ$.

С помощью данных по *n*-гексану можно найти *P* — *T*-зависимость для веществ, для которых кривая равновесия продолжается до давлений, превышающих критическое давление *n*-гексана. Для этого следует экстраполировать кривую для *n*-гексана, что также можно осуществить методом обратного вычисления по *P* — *T*-зависимости низших *n*-алканов.

Результаты расчета этих величин по температурам кипения CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ и $n-C_5H_{12}$ приведены в табл. 55. В табл. 56 дана сводка средних значений $t_{n-C_6H_{14}}$ для каждого давления. Эти данные могут быть положены в основу установления температурной зависимости давления пара низших членов некоторых других гомологических рядов углеводородов при высоких давлениях (см. ниже).

Для оценки точности применения этого метода экстраполяции в табл. 55 и 56 включены значения температур кипения *n*-гексана, вычисленные при давлении $P=25$ атм, т. е. ниже его критического давления ($P_{кр} = 29,9$ атм [25]) ¹. Полученное при этом среднее значение равно 495,40°K;

Т а б л и ц а 56

Результаты экстраполяции температур кипения *n*-гексана при давлении выше критического [5]

Вещества, по которым произведен расчет	Температура кипения, °C				
	при <i>P</i> , атм				
	25 *	30	35	40	45
CH ₄	222,32	235,72	247,21	257,54	267,02
C ₂ H ₆	222,10	235,01	246,43	256,70	266,09
C ₃ H ₈	222,28	235,25	246,65	257,05	—
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	221,84	234,68	246,01	—	—
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	222,86	235,86	—	—	—
Среднее значение <i>t</i>	222,24	235,30	246,58	257,11	266,56

* Включено для оценки точности метода расчета.

оно отличается от наиболее точного значения (495,35° K), вычисленного с помощью уравнения

$$\lg P \text{ (атм)} = 4,95788 - \frac{1981,398}{334,401 + t}, \quad (\text{XI},8)$$

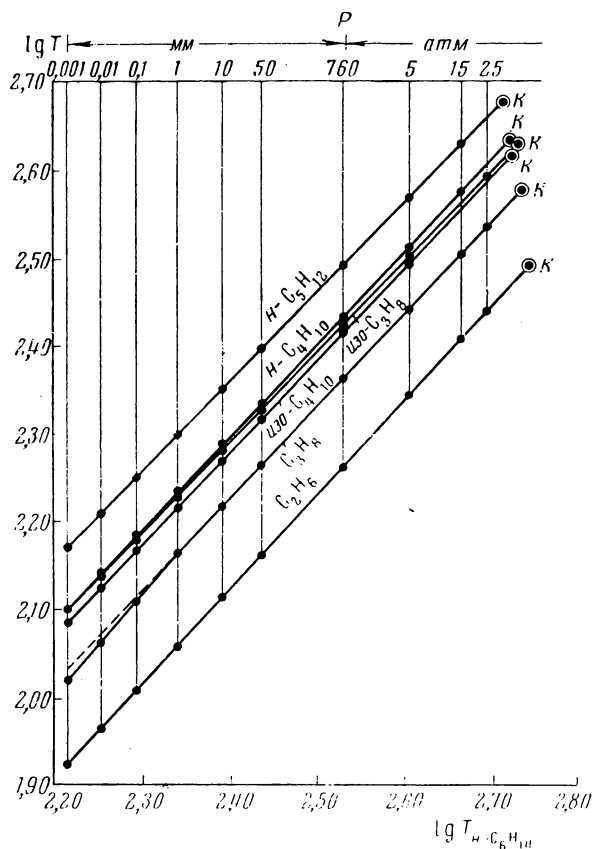


Рис. 263. Взаимосвязь между температурами кипения *T* (°K) *n*-гексана и некоторых других углеводородов при различных давлениях [20]

к — критические точки

рекомендованного М. Д. Тиличевым [26], всего на 0,05°. Это свидетельствует о надежности примененного метода экстраполяции.

¹ Разумеется, за исключением этой величины все остальные имеют смысл не температуры кипения, а лишь чисто расчетных вспомогательных величин.

Вычисление температуры кипения и давления пара при помощи методов сравнительного расчета должно дать наиболее удовлетворительные результаты для сходных веществ, в первую очередь для веществ одного и того же гомологического ряда. В последнем случае можно говорить не только о достижении высокой точности, но и о наличии закономерного изменения коэффициентов уравнения. Это означает, что создается возможность экстраполяции не только по параметрам, но и по веществам (подробнее см. стр. 351 сл.).

Но в гомологических рядах, в частности в рядах углеводородов, значения давлений пара различных членов ряда вблизи тройной и критической точек отличаются не очень сильно. Наоборот, разница в температурах кипения в этих областях велика. Поэтому в гомологических рядах сравнивать температуру кипения при одном и том же давлении удобнее, чем сопоставлять давление пара при одинаковой температуре.

Важно учитывать и следующее: в настоящее время самые точные данные по давлению пара различных веществ, и в частности углеводородов, измерены примерно в одном и том же интервале давлений ($P \approx 50-780$ мм рт. ст.). Естественно, что одному и тому же интервалу давлений соответствуют совершенно различные интервалы температур.

Вышеизложенному можно придать количественный характер. Для этого введем следующие величины: коэффициенты α (α') применимости уравнения и коэффициенты β (β') точного применения уравнения¹.

Под первым коэффициентом будем подразумевать отношение интервала значений соответствующего параметра (давления или температуры), в котором в принципе возможен расчет с помощью данного уравнения, ко всему интервалу сосуществования жидкости и пара для данного вещества.

Для веществ молекулярного веса, большего, чем у стандартного вещества, применяя уравнения вида (XI,5) в соответствии с определением получаем²

$$\alpha_B = \frac{(T_{кр})_0 - T_{тр.т}}{T_{кр} - T_{тр.т}}, \quad (XI,9)$$

где $T_{тр.т}$ — температура в тройной точке.

При использовании уравнений вида (XI,2), (XI,3) или (XI,4) имеем

$$\alpha'_B = \frac{(P_{кр})_0 - P_{тр.т}}{P_{кр} - P_{тр.т}}, \quad (XI,10)$$

где $P_{кр}$ — критическое давление и $P_{тр.т}$ — давление в тройной точке (его для всех веществ можно принять равным нулю).

Под коэффициентом точного применения уравнения подразумевается отношение интервала значений соответствующего параметра (давления или температуры), в котором можно производить вычисления по уравнению на основании наиболее надежных экспериментальных данных, ко всему интервалу существования точных данных. Считая, что последний интервал простирается от 50 до 760 мм рт. ст., получим для уравнения типа (XI,5) для вещества с большим молекулярным весом, чем стандартное вещество:

$$\beta_B = \frac{(T_{н.т.к})_0 - T_{P=50}}{T_{н.т.к} - T_{P=50}}. \quad (XI,11)$$

¹ Коэффициенты α и β относятся к уравнениям, в которых сравниваются давления пара, коэффициенты α' и β' — к уравнениям, в которых сравниваются температуры кипения.

² Здесь и в дальнейшем нижние индексы обозначают соответственно вещества с большим (В) и меньшим (Н) молекулярным весом, чем молекулярный вес стандартного вещества.

Применение же уравнений вида (XI,2), (XI,3) и (XI,4) приводит в этом случае к равенству

$$\beta'_B = 1. \quad (\text{XI},12)$$

Для веществ меньшего молекулярного веса, чем стандартное вещество, будем иметь соответственно

$$\alpha_H = \frac{T_{кр} - (T_{тр.т})_0}{T_{кр} - T_{тр.т}}, \quad (\text{XI},13)$$

$$\alpha'_H = \frac{P_{кр} - (P_{тр.т})_0}{P_{кр} - P_{тр.т}}, \quad (\text{XI},14)$$

$$\beta_H = \frac{T_{н.т.к} - (T_{P=50})_0}{T_{н.т.к} - T_{P=50}} \quad (\text{XI},15)$$

и

$$\beta'_H = 1. \quad (\text{XI},16)$$

Понятно, что чем больше значения коэффициентов применимости уравнений, тем более широкий интервал условий можно охватить расчетом. Когда этот коэффициент больше единицы, то возможность применения уравнения для данного вещества уже не ограничена самим уравнением. Наоборот, если коэффициент применимости уравнения меньше единицы, то с помощью данного уравнения часть величин определить невозможно. В предельном случае, когда этот коэффициент превращается в нуль или становится меньше нуля, метод для данных веществ совершенно неприменим.

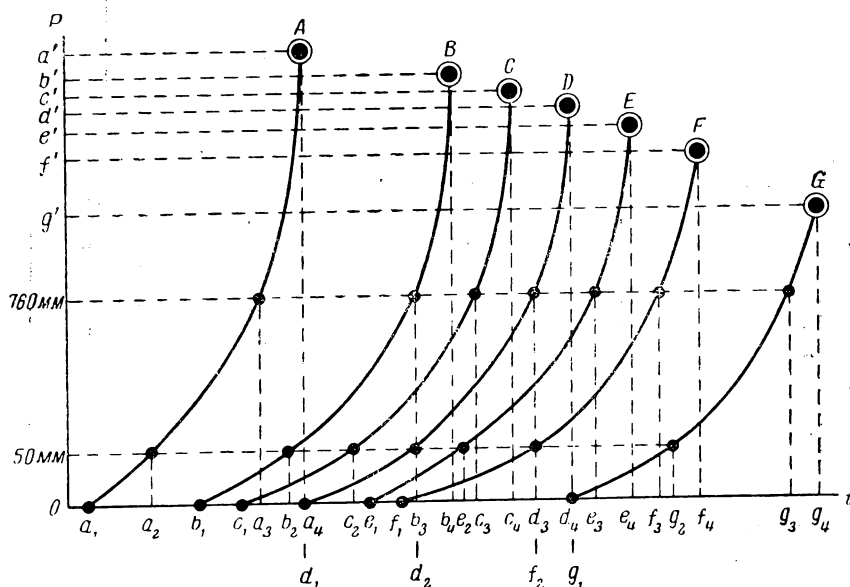


Рис. 264. Зависимость давления насыщенного пара от температуры в ряду сходных веществ (схема)

Из определения ясно также, что если коэффициент точного применения равен единице, то расчет осуществим полностью на основании наиболее точных экспериментальных данных, а если этот коэффициент меньше единицы, то приходится пользоваться некоторыми неточными данными. Если же этот коэффициент равен нулю или меньше нуля, то применение точных данных исключается и для стандартного, и для сравниваемых веществ.

Смысл рассматриваемых коэффициентов в наглядной форме можно пояснить с помощью рис. 264, на котором изображены $P - T$ -кривые для нескольких членов (А, В, С, D, E, F, G) гомологического ряда (D — стандартное вещество). Строчными буквами обозначены характерные точки для данного вещества (они вынесены на ось абсцисс), причем индексы 1, 2, 3 и 4 соответствуют значениям $T_{тр.т.}$, T , T_{50} , T_{760} и $T_{кр.}$ Вещества А, G, В и F выбраны по следующему признаку: для первых двух $\alpha = 0$, для вторых двух $\beta = 0$ (разумеется, в действительности подобных веществ может и не оказаться в рассматриваемом гомологическом ряду).

Т а б л и ц а 57

Значения коэффициентов α , α' , β и β' для веществ, представленных на рис. 264 [9]

Вещество	α	α'	β	β'
А	$\frac{d_1a_4}{a_1a_4} = 0$	$1 > \frac{od'}{oa'} > 0$	$0 > \frac{d_2a_3}{a_2a_3}$	1
В	$1 > \frac{d_1b_4}{b_1b_4} > 0$	$1 > \frac{od'}{ob'} > 0$	$\frac{d_2b_3}{b_2b_3} = 0$	1
С	$1 > \frac{d_1c_4}{c_1c_4} > 0$	$1 > \frac{od'}{oc'} > 0$	$1 > \frac{d_2c_3}{c_2c_3} > 0$	1
Е	$1 > \frac{e_1d_4}{e_1e_4} > 0$	$\frac{od'}{oe'} > 1$	$1 > \frac{e_2d_3}{e_2e_3} > 0$	1
F	$1 > \frac{f_1d_4}{f_1f_4} > 0$	$\frac{od'}{of'} > 1$	$\frac{f_2d_3}{f_2f_3} = 0$	1
G	$\frac{g_1d_4}{g_1g_4} = 0$	$\frac{od'}{og'} > 1$	$0 > \frac{g_2d_3}{g_2g_3}$	1

Т а б л и ц а 58

Значения коэффициентов α , α' , β и β' для n -алканов C_nH_{2n+2}

n	α	α'	β	β'	n	α	α'	β	β'
1	0,13	0,65	0	1	11	0,66	1	0	1
2	0,59	0,62	0	1	12	0,61	1	0	1
3	0,68	0,71	0	1	13	0,59	1	0	1
4	0,85	0,80	0	1	14	0,56	1	0	1
5	0,89	0,91	0,55	1	15	0,53	1	0	1
6	—	—	—	—	16	0,51	1	0	1
7	0,91	1	0,59	1	17	0,43	1	0	1
8	0,82	1	0,29	1	18	0,36	1	0	1
9	0,76	1	0	1	30	0,32	1	0	1
10	0,70	1	0	1					

В табл. 57 приведены значения α , α' , β и β' для всех веществ, представленных на этом чертеже. Для конкретности в табл. 58 они указаны для случая n -алканов (стандартное вещество — гексан).

Выводы, вытекающие из вышесказанного, поясняются рис. 265 и 266. На рис. 265 нанесены прямые, отвечающие уравнению (XI,2), т. е. соотношению первого типа. На рис. 266 дано графическое выражение уравнения (XI,5), т. е. соотношения второго типа.

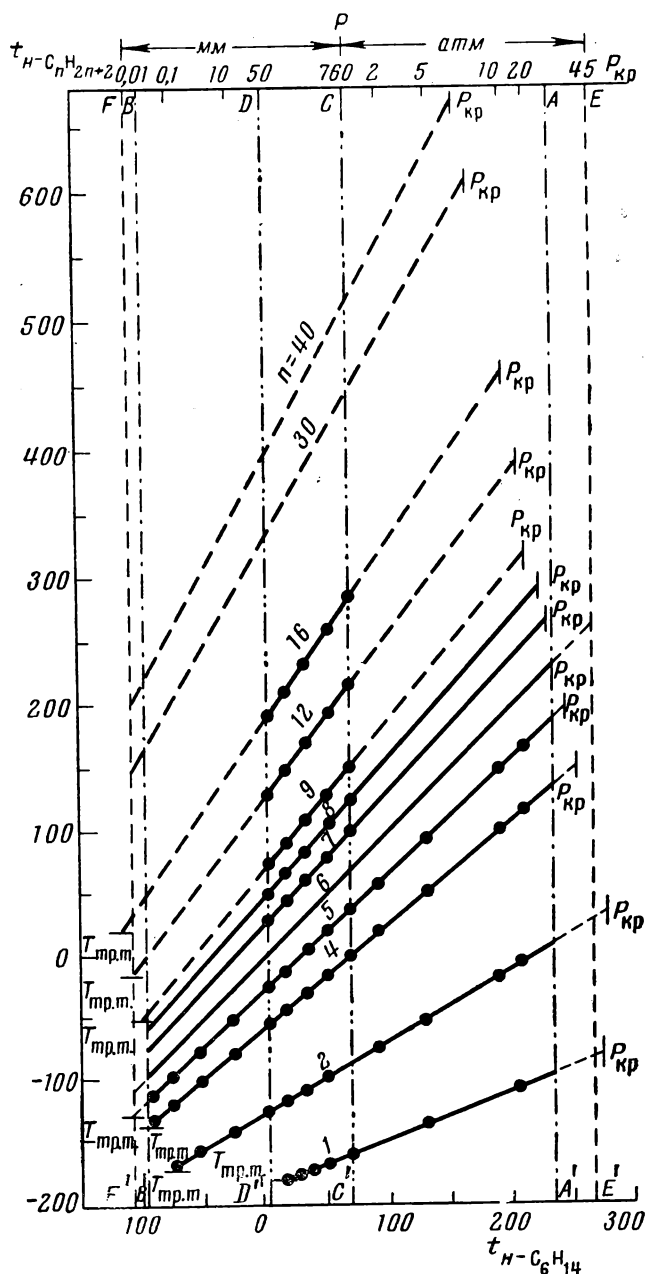


Рис. 265. Взаимосвязь между температурами кипения t (°C) n -гексана и некоторых других n -алканов C_nH_{2n+2} при различных давлениях [26, 31, 37]

В обоих случаях взят один и тот же ряд веществ (n -алканы). На этих чертежах линия AA' соответствует значению критического давления (критической температуры) n -гексана; следовательно, она отвечает верхнему пределу применения данного метода. Линия BB' , соответствующая температуре кристаллизации n -гексана, отвечает нижнему пределу метода. Очевидно, только те величины, которые попадают в поле, ограниченное вертикалями AA' и BB' , можно найти с помощью данного уравнения ¹.

¹ P — t -значения, соответствующие точкам, лежащим вне поля $AA'B'B$, можно вычислить при помощи метода обратного вычисления (см. стр. 342—343).

Линии CC' , DD' , cc' и dd' соответствуют значениям $P=50$ и 760 мм. Наиболее точные данные для всех веществ, изображенных на рис. 265, находятся в поле, ограниченном прямыми CC' и DD' . На рис. 266 наиболее точные данные ограничены для стандартного вещества вертикалями CC' и DD' , а для других веществ — горизонталями cc' и dd' .

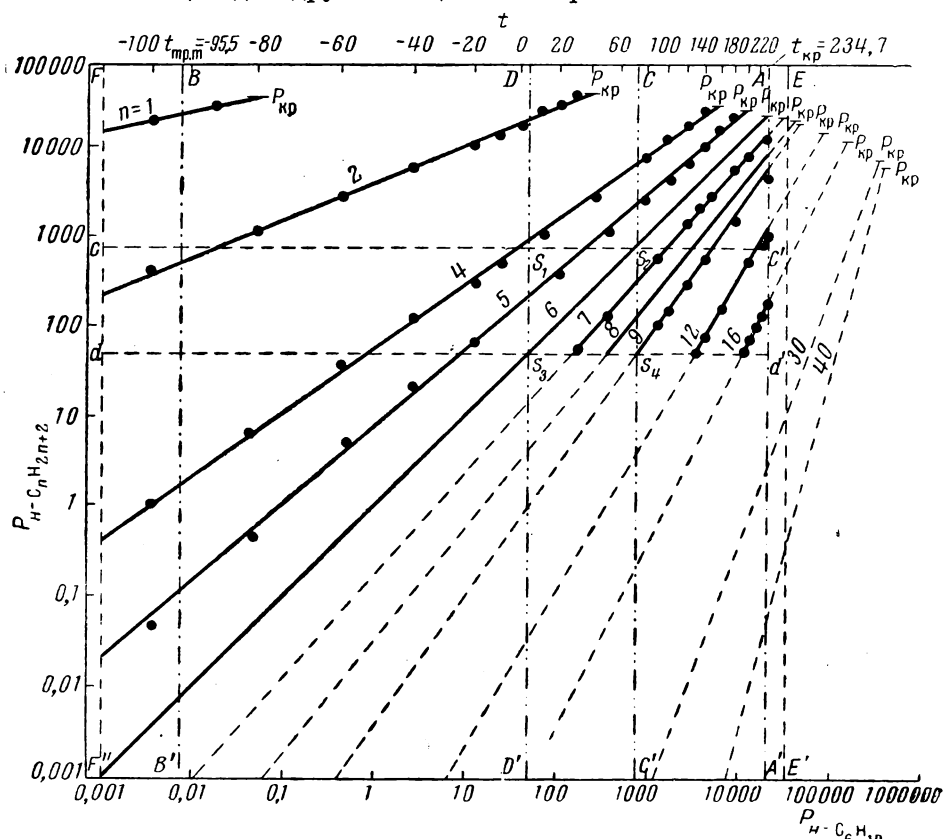


Рис. 266. Взаимосвязь между давлениями насыщенного пара P (мм рт. ст.) n -гексана и некоторых других n -алканов C_nH_{2n+2} при различных температурах t ($^{\circ}C$) [26, 31, 37]

Из всего изложенного можно сделать следующие выводы:

1) для гомологических рядов использование уравнения, в котором давление пара сравнивается при равных значениях температур, весьма ограничено. Это непосредственно следует из табл. 58 и рис. 266. Из рисунка видно, что большая часть $P-t$ кривых не только для высших, но и для низших гомологов выходит за пределы прямоугольника $A'AB'B$. Наоборот, применение уравнения, в котором производится сравнение температур кипения при разных давлениях, почти не ограничено;

2) линии на рис. 266 значительно сильнее отклоняются от параллельных, чем на рис. 265. Для высших гомологов ($n > 6$) они сосредоточены в правом верхнем углу рис. 266, т. е. в области наиболее неточных $P-t$ значений для стандартного вещества. Данные для низших гомологов целесообразно сопоставлять с данными для стандартного вещества в средней или левой части чертежа. Но, как видно из графика, в этих областях давление пара стандартного вещества слишком мало. Иное положение на рис. 265, где линии близки к параллельным;

3) область, соответствующая на рис. 266 наиболее точным данным как для стандартного, так и для сравниваемого вещества, является весьма узкой (прямоугольник $s_1s_2s_3s_4$, образованный пересечением прямых CC' и DD' с прямыми cc' и dd'). В эту область попадает лишь часть линий и

при этом для немногих веществ (в данном случае для $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$). Поэтому для всех других веществ приходится пользоваться неточными данными. Иное дело — сравнение температур кипения. На рис. 265 точки, соответствующие наиболее надежным данным для всех веществ, в том числе и для стандартного вещества, расположены между прямыми CC' и DD' ; иначе говоря, в этом случае сравнение всегда осуществимо в оптимальных условиях;

4) при экстраполяции по веществам с помощью уравнений (XI,2), (XI,3) и (XI,4)¹ не возникает принципиальных затруднений, чего нельзя сказать об уравнении (XI,5). Так, если температурную зависимость давления насыщенного пара для $n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$ и $n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$ легко выразить с помощью рис. 265, то с помощью рис. 266 это сделать очень трудно. Это объясняется не столько тем, что $P-t$ -линии для указанных веществ расположены на краю чертежа, сколько тем, что большая часть данных оказывается правее линии AA' .

Вопрос о тех точках, которые находятся вне области $AA'BB'$, при применении уравнений (XI,2), (XI,3) и (XI,4) — в отличие от (XI,5) — легко разрешить с помощью рассмотренного в предыдущем разделе метода обратного вычисления.

После расширения интервала параметра для стандартного вещества можно получить область, ограниченную прямыми EE' и FF'^2 . При этом на рис. 265 линии для всех веществ оказываются в области, в которой можно осуществить расчет³. На рис. 266 этого расширения явно недостаточно. Таким образом, для того, чтобы линии, соответствующие различным веществам, оказались в области применения уравнения вида (XI,5), необходимо очень сильно расширить интервал изменения параметра стандартного вещества, что не всегда осуществимо, а если это возможно, то связано со значительным уменьшением точности.

Разумеется, соображения о преимуществе уравнения (XI, 4) по сравнению с (XI,5), изложенные в этом разделе, нельзя распространить с рассматриваемых нами веществ, обладающих аналогичным строением и поэтому значительно отличающихся по летучести, на любые другие. Так, если сопоставлять вещества, мало отличающиеся по точкам кипения, то отпадает вывод об ограниченности применения уравнения (XI,5) (см. пункт 1). Это относится, например, к сравнению изомеров, а также веществ, близких по летучести, но сильно отличающихся по составу (хотя в последнем случае следует ожидать некоторого снижения точности результатов вычислений).

ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ПО ВЕЩЕСТВАМ

В расположении прямых, выражающих температурную зависимость давления насыщенного пара, существует определенная закономерность (см., например, рис. 265 и 266). В частности, можно предположить, что прямые будут пересекаться практически в одной точке. При этом условии по одному экспериментальному значению для данного вещества можно было бы оценить $P-t$ -зависимость для него на протяжении всего интервала сосуществования жидкости и пара. Это важно, так как позволяет не только обобщить имеющиеся данные, но и вычислить новые (для неизученных веществ). Если график строить в небольшом масштабе и пользоваться неточными экспериментальными данными, то надежность такого расчета оценить трудно. Но если воспользоваться результатами точного измерения температурной зависимости давления

¹ См. следующий раздел.

² Это наибольший интервал, который можно охватить упомянутым выше методом обратного вычисления.

³ Кроме очень небольших участков для очень немногих веществ.

пара, в частности для *n*-алканов воспользоваться результатами, найденными в [18, 19, 28—30], то можно прийти к определенным выводам.

Пересечение указанных прямых в одной точке означало бы справедливость уравнения

$$B_i = K(1 - A_i), \quad (\text{XI}, 17)$$

где *K* — величина, постоянная для данного ряда, *B_i* — свободный член и *A_i* — коэффициент наклона прямых. Как видно из рис. 267, допущение

пересечения прямых в одной точке является приближенным. Оно может быть использовано только для небольшого числа соседних гомологов, причем ошибки будут невелики при условии, что их молекулярный вес достаточно велик.

Можно предположить, что это заключение справедливо для подавляющего числа рядов, причем полученный результат не зависит от выбора стандартного вещества. Это подтверждается произведенными расчетами, в частности и для рядов, отличающихся от гомологических.

Однако хотя в общем случае точки пересечения какой-либо прямой (например прямой для стандартного вещества) с прямыми, соответствующими другим членам данного ряда, не совпадают, однако они изменя-

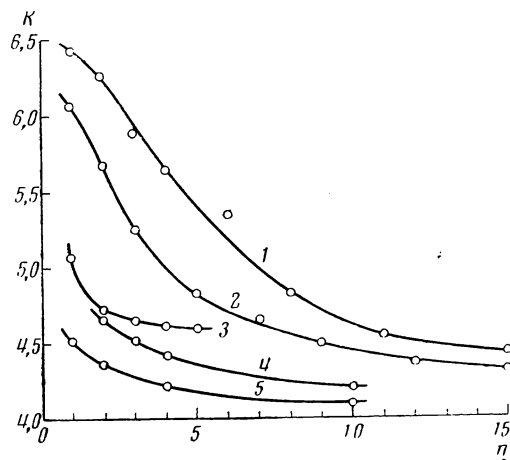


Рис. 267. Зависимость коэффициента *K* уравнения (XI, 17) от числа атомов углерода *n* в некоторых гомологических рядах углеводородов [26, 31, 37]

1 — 1-алкены (стандартное вещество 1-гептен); 2 — 1-алкены (*n*-гексан); 3 — 2-метилалканы (2-метилгексан); 4 — *n*-алкилциклогексаны (метилциклогексан); 5 — *n*-алкилциклогексаны (*n*-пропилциклогексан)

ются закономерно; при этом чем ближе члены данного ряда (по свойствам и структуре), тем закономерно меняются значения $\frac{A_i}{1 - B_i}$. Например, для

n-алканов изменение наиболее закономерно, а для цикланов и цикленов (все атомы углерода в цикле) эта закономерность уже почти совсем не соблюдается. Можно заметить также, что изменение координат точки пересечения с числом атомов углерода трудно выразить простым уравнением.

Таким образом, допущение о пересечении различных *P* — *t*-прямых в одной точке в общем случае может привести только к приближенным результатам (см. также [11]).

Поэтому для надежной оценки *P* — *t*-зависимости неизученных веществ по аналогичной зависимости для других (изученных) членов того же ряда следует рекомендовать другие методы экстраполяции, которые излагаются ниже.

1

Первый метод экстраполяции основан на определении закономерностей изменения в ряду сходных веществ величины коэффициентов *A₄* и *B₄* уравнения (XI, 4), выраженных как функция параметра вещества *g*. В частности, для этого можно рекомендовать [5] уравнения

$$\lg A_4 = a_1 + b_1 \lg g + c_1 \lg^2 g + d_1 \lg^3 g \quad (\text{XI}, 18)$$

и

$$B_4 = a_2 + b_2 \lg g + c_2 \lg^2 g + d_2 \lg^3 g, \quad (\text{XI}, 19)$$

где $a_1, b_1, \dots, a_2, b_2, \dots$ — константы для данного ряда сходных веществ и g — величина, указывающая место данного вещества в ряду. Для гомологических рядов в качестве g можно выбрать число групп в алкильном радикале [2, 3, 8, 9, 10], для галогеналкилов — порядковый номер галогена [11], для веществ, отличающихся по изотопному составу, — массовое число изотопа [8] и т. д.

Возможность использования четырехчленных уравнений (XI,18) и (XI,19) для выражения закономерности в расположении $\lg T_i - \lg T_0$ — прямых рассмотрим на примере n -алканов. Для них эти уравнения имеют вид

$$B_4 = -0,6742276 + 0,4316821 \lg n + 0,7353146 \lg^2 n - 0,2285302 \lg^3 n \quad (\text{XI},20)$$

и

$$\lg A_4 = 0,0366804 + 0,0225607 \lg n - 0,1035322 \lg^2 n + 0,0182303 \lg^3 n; \quad (\text{XI},21)$$

здесь n — число атомов углерода. Константы этих уравнений были вычислены методом средних значений на основании величин A_4 и B_4 в ряду $n\text{-C}_4\text{H}_{10} - n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$.

С помощью уравнений (XI, 20) и (XI, 21) были вычислены для ряда $n\text{-C}_4\text{H}_{10} - n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ температуры кипения во всем изученном интервале давлений. Сравнение результатов этих расчетов с экспериментальными данными представлено в табл. 59. Из приведенных величин видно, что

Т а б л и ц а 59

Отклонение результатов расчета температур кипения некоторых n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ на основании уравнений (XI, 20) и (XI, 21) от наиболее надежных экспериментальных данных (град) [11]

n	$P, \text{ мм рт. ст.}$										$P, \text{ атм}$				
	0,001	0,01	0,1	1,0	10	50	100	200	400	760	2	5	15	20	25
4	0,0	-0,3	-0,3	0,0	-0,3	-0,01	-0,02	+0,04	-0,04	-0,01	+0,06	+0,50	+0,55	+0,41	+0,29
5	-0,5	-0,6	0,0	-0,4	-0,1	+0,07	-0,02	-0,03	-0,03	-0,01	+0,06	+0,07	-0,23	-0,41	—
7	—	—	—	—	—	+0,10	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+0,05	+0,03	-0,01	0,00	—
8	—	—	—	—	—	0,00	+0,01	+0,01	0,00	-0,01	-0,01	+0,05	+0,25	+0,38	—
9	—	—	—	—	—	-0,70	-0,04	-0,03	-0,05	-0,01	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	-0,04	-0,01	-0,01	0,00	-0,03	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	-0,03	+0,01	+0,02	+0,01	-0,03	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	-0,03	-0,01	+0,05	0,00	-0,02	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	-0,02	+0,03	+0,06	+0,03	0,00	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	-0,03	+0,04	+0,06	+0,04	-0,01	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	-0,03	+0,03	+0,05	+0,03	-0,05	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	-0,07	0,00	+0,04	+0,02	-0,06	—	—	—	—	—

вычисленные данные являются достаточно точными. Это означает, что переход от индивидуальных прямых к системе прямых мало отражается на точности результатов.

Установить точность результатов описанного метода расчета экстраполяции по веществам можно еще одним из трех следующих способов:

1) проверкой возможности экстраполяции по уравнениям вида (XI, 18) и (XI, 19) на основании лишь части имеющихся данных (ограничиваясь, например, для n -алканов рядом $n\text{-C}_4\text{H}_{10} - n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$);

2) сравнением результатов расчета с данными, имеющимися в литературе (с вычисленными значениями);

3) проверкой результатов расчета с помощью экспериментальных значений для высших гомологов, для которых есть единичные надежные значения (для *n*-алканов — выше *n*-C₁₆H₃₄) [5].

Все три варианта проверки привели к вполне удовлетворительным результатам. В табл. 60—62 приведены полученные таким образом значения коэффициентов уравнения (XI, 4), позволяющие рассчитывать температурную зависимость давления пара неизученных соединений различных гомологических рядов.

2

Хотя из вышеизложенного следует, что описанный метод является довольно точным, но он имеет тот недостаток, что требует сравнительно большого количества исходных данных; вычисления показывают, что если число веществ, на основании которых определены значения коэффициентов (XI, 18) и (XI, 19), слишком мало, то получаются уравнения, недостаточно точные для широкой экстраполяции. Вместе с тем, трудно назвать какие-либо другие гомологические ряды, кроме *n*-алканов и 1-алкенов, для которых в настоящее время имеется значительное число тщательно изученных веществ. Поэтому представляет существенный интерес нахождение метода расчета, с помощью которого можно было бы осуществить достаточно надежную экстраполяцию по веществам в тех случаях, когда мы располагаем небольшим количеством исходных данных. Было установлено [5a], что для этого можно рекомендовать приближенное уравнение

$$\lg T_{II} = A_1 \lg T_I + B_1 + C_1 \lg^2 T_I, \quad (XI, 22)$$

в котором при данном давлении сопоставляются температуры кипения веществ изученного ряда с температурами кипения соответствующих членов сходного по структуре и свойствам стандартного ряда. Таким образом, уравнение (XI, 22) можно отнести к первому методу сравнительного расчета, т. е. считать его частным примером соотношения (I, 1), когда свойства веществ в нем сопоставляются в различных функциональных шкалах.

Уравнение (XI, 22) целесообразно применять в среднем интервале давлений не только потому, что имеющиеся экспериментальные данные при низких и высоких давлениях, как правило, недостаточно надежны, и на погрешность результатов вычисления по уравнению (XI, 22) будет накладываться их ошибочность. Даже при высокой точности опытных данных во всем интервале сосуществования жидкости и пара экстраполяцию на низкие и высокие давления предпочтительнее осуществлять с помощью уравнения (XI, 4), так как это значительно упрощает вычисления без ущерба для точности.

В качестве примера (XI, 22) укажем на уравнение

$$\lg T_{C_nH_{2n}} = -0,351165 + 1,238619 \lg T_{C_nH_{2n+2}} - 0,040557 \lg^2 T_{C_nH_{2n+2}}, \quad (XI, 23)$$

в котором при $P=1$ атм сопоставлены температуры кипения 1-алкенов (изучаемый ряд) и *n*-алканов (стандартный ряд). Среднее отклонение от экспериментальных данных составляет 0,03°.

Укажем также, что если коэффициенты уравнения (XI, 22) определить, например, на основании данных для $n = 6 \div 10$ и $n = 6 \div 16$, то различия в результатах окажутся весьма незначительными.

Среднее расхождение между расчетом по (XI, 22) и по уравнениям вида (XI, 18) и (XI, 19) составляет для 1-алкенов при средних давлениях 0,05°. Таким образом, можно считать, что этот метод экстраполяции по веществам не уступает по точности изложенному в предыдущем разделе.

Т а б л и ц а 60

Значения коэффициентов уравнения (XI, 4) для высших *n*-алканов C_nH_{2n+2} [5]

<i>n</i>	A_4	B_4	<i>n</i>	A_4	B_4	<i>n</i>	A_4	B_4
17	0,874286	0,5444748	25	0,823562	0,7418938	33	0,787117	0,8766357
18	0,866806	0,5742731	26	0,818394	0,7613773	34	0,783226	0,8906373
19	0,859712	0,6023180	27	0,813426	0,7799973	35	0,779454	0,9047318
20	0,852968	0,6287803	28	0,808642	0,7978150	36	0,775795	0,9171481
21	0,846545	0,6538071	29	0,804033	0,8148857	37	0,772245	0,9297123
22	0,840414	0,6775265	30	0,799584	0,8312600	38	0,768796	0,9418492
23	0,834555	0,7000503	31	0,795288	0,8469829	39	0,765443	0,9535811
24	0,828942	0,7214789	32	0,791136	0,8620960	40	0,762182	0,9649288

Т а б л и ц а 61

Значения коэффициентов уравнений (XI, 1) и (XI, 4) для 1-алкенов C_nH_{2n} [33]*

<i>n</i>	(XI,1)			(XI,4)	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	A_4	B_4
2	6,76503	590,388	255,684	1,0899121	—0,5659243
3	6,85658	798,456	248,581	1,0601874	—0,3657649
4	6,92510	961,437	243,977	1,0442856	—0,2515688
5	6,78568	1014,294	229,783	1,0307901	—0,1618066
6	6,86573	1152,971	225,849	1,0163130	—0,0790967
7	6,90069	1257,505	219,179	(1,0000000)	(0,0000000)
8	6,93262	1353,486	212,764	0,9854857	+0,0687730
9	6,95389	1435,359	205,535	0,9708884	0,1334978
10	6,96036	1501,872	197,578	0,9575832	0,1914460
11	6,96662	1562,469	189,743	0,9451601	0,2444045
12	6,97522	1619,862	182,271	0,9335989	0,2929142
13	6,98563	1674,741	175,214	0,9229666	0,3371846
14	7,02005	1745,001	170,475	0,9135108	0,3768880
15	7,01555	1781,974	162,585	0,9039178	0,4155737
16	7,04437	1843,581	157,917	0,8956492	0,4498015

* Область средних давлений.

Т а б л и ц а 62

Значения коэффициентов уравнения (XI, 4) для высших аминов $n-C_nH_{2n+1}NH_2$ [3]

<i>n</i>	A_4	B_4	<i>n</i>	A_4	B_4	<i>n</i>	A_4	B_4
18	0,94289	0,22571	26	0,90778	0,38829	34	0,88269	0,50670
19	0,94334	0,23170	27	0,91962	0,35187	35	0,90772	0,42197
20	0,93274	0,27233	28	0,90080	0,42102	36	0,87743	0,53191
21	0,93569	0,26888	29	0,91588	0,37275	37	0,90575	0,43493
22	0,92363	0,31447	30	0,89435	0,45148	38	0,87245	0,55575
23	0,92933	0,30064	31	0,91270	0,39115	39	0,90409	0,44643
24	0,91534	0,35292	32	0,88834	0,47996	40	0,86772	0,57835
25	0,92408	0,32803	33	0,91000	0,40746			

Так как последний член (XI, 22) относительно невелик (см., например, (XI, 23)), то для приближенного расчета можно воспользоваться уравнением

$$\lg T_{II} = A_1' \lg T_I + B_1'. \quad (\text{XI, 24})$$

Это не означает, конечно, что (XI, 24) получается из (XI, 22) путем отбрасывания его последнего члена; коэффициенты (XI, 24) должны определяться непосредственно на основании опытных данных (например, с помощью метода наименьших квадратов), т. е. независимо от коэффициентов (XI, 22). В качестве примера укажем, что для $P=1$ атм в рассмотренном случае (XI, 24) примет вид

$$\lg T_{C_nH_{2n}} = 1,023489 \lg T_{C_nH_{2n+2}} - 0,06589. \quad (\text{XI, 25})$$

Погрешность расчета по этому уравнению для $n = 4 \div 16$ невелика; средняя ошибка равна $0,13^\circ$. Если расчет осуществить во всем (среднем) интервале давлений, то эта величина окажется равной примерно $0,2^\circ$.

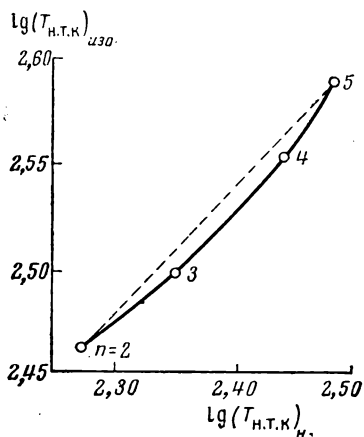


Рис. 268. Взаимосвязь между нормальными точками кипения $T_{н.т.к.}$ ($^\circ\text{К}$) некоторых n -алканов и 2-метилалканов (сравнение членов обоих рядов с одинаковым числом атомов углерода n) [26]

Хотя в данном случае получились хорошие результаты, однако это не значит, что при сопоставлении температур кипения в любых двух гомологических рядах следует обязательно сравнивать вещества с одинаковым числом атомов углерода или числом CH_2 -групп. Так, сравнивая температуры кипения 2-метилалканов и n -алканов, имеющих то же число CH_2 -групп, получим результаты, изображенные на рис. 268. Из этого чертежа видно, что коэффициент C_1 в (XI, 22), будет очень велик, а уравнение (XI, 24) не будет справедливым.

Для выбора сопоставления, приводящего к наиболее точным результатам, можно постепенно изменять n в стандартном ряду до тех пор, пока не получится прямая линия. Этот прием показан на рис. 269. Здесь линия I воспроизводит рис. 268, т. е. отвечает сравнению значений $\lg T_{II}$

для 2-метилалканов со значениями $\lg T_I$ для n -алканов при $P=1$ атм и при одном и том же числе CH_2 -групп. Линии II—VI соответствуют другим вариантам сопоставления, которые поясняются в подписи к рисунку. Изображенные на рис. 269 линии последовательно переходят от вогнутой к выпуклой, давая лишь при одном сопоставлении прямую (линия IV). Последней отвечают оптимальные условия применения уравнений (XI, 22) и (XI, 24).

Для отыскания оптимального значения n в стандартном ряду можно поступить и иначе. Это видно на примере рис. 270, на котором сравниваются температуры кипения n -алкилкетонов $\text{CH}_3\text{COC}_n\text{H}_{2n+1}$ и n -алканов. Двойные вертикали соответствуют погрешности опытных значений $T_{\text{CH}_3\text{COC}_n\text{H}_{2n+1}}$; в отличие от вертикалей горизонтали — одинарные, так как точность значений $T_{C_nH_{2n+2}}$ относительно велика. В подобных случаях ввиду неопределенности значений абсцисс соответствующих точек целесообразно пользоваться не ранее описанным методом определения n , а нижеизлагаемым. Соединяем точки пересечения вертикальных и горизонтальных прямых¹ и продолжаем наклонные прямые до пересече-

¹ Соединение производится таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений от середины интервала ошибок была бы минимальной.

ния их с горизонталями высших n -алканов (данные для последних заимствованы из [5]). Соединив эти точки пересечения, получаем s -образные кривые. Средняя часть последних, охватывающая примерно три вещества, будет практически вертикальной. Середина вертикальных участков и отвечает оптимальным условиям сопоставления. На рис. 270 найденному таким образом значению n соответствует жирная прямая.

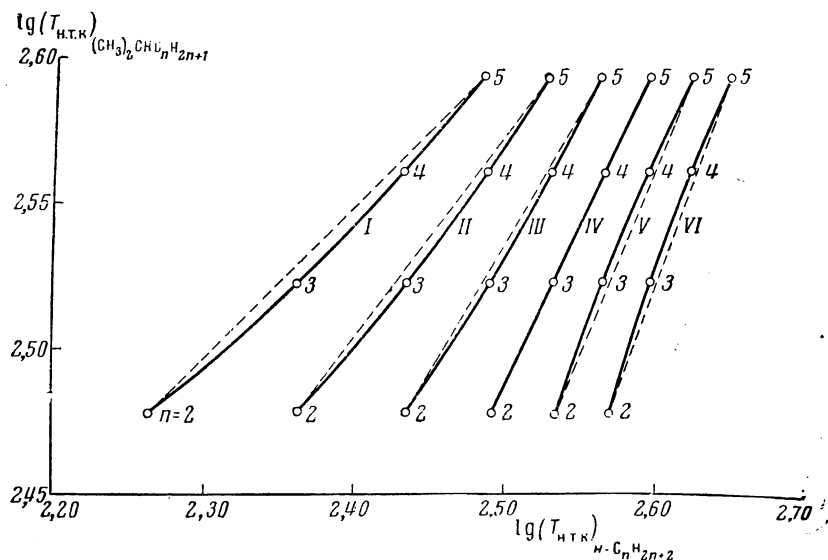


Рис. 269. Взаимосвязь между нормальными точками кипения некоторых n -алканов и 2-метилалканов $(CH_3)_2CHC_nH_{2n+1}$ [26]

I — $n-C_nH_{2n+2}$; II — $n-CH_3C_nH_{2n+1}$; III — $n-C_2H_5C_nH_{2n+1}$;
IV — $n-C_3H_7C_nH_{2n+1}$; V — $n-C_4H_9C_nH_{2n+1}$; VI — $n-C_5H_{11}C_nH_{2n+1}$

Для еще более приближенных расчетов можно рекомендовать уравнение

$$\lg T_{II} = A_1'' \lg T_I + B_1'' \quad (XI, 26)$$

коэффициенты которого приняты независимыми от давления (в среднем интервале давлений). Допущение зависимости A_1 и B_1 только от природы ряда значительно упрощает вычисления, так как позволяет в широком интервале давлений пользоваться одним уравнением. Точность расчета по (XI, 26) иллюстрируется рис. 271 на примере 1-алкенов и n -алканов, для которых средняя ошибка составляет $0,4-0,5^\circ$. Это означает не только, что линии, соответствующие уравнению (XI, 22), не имеют значительной кривизны, но и то, что они для разных давлений почти совпадают. Кроме того, справедливость (XI, 26) свидетельствует о том, что при правильном выборе сопоставляемых пар веществ линии, соответствующие уравнению (XI, 4), для разных веществ почти совпадают. Таким образом, рассмотренный вариант расчета отвечает описанному в главе VIII случаю практического слияния прямых в одну прямую, а уравнение (XI, 26) — сочетанию первого и четвертого методов сравнительного расчета.

Условие применения (XI, 24) является более жестким, чем условия применения (XI, 4); только тогда, когда значение n очень близко к оптимальному ($\Delta = \pm 1$), оно приводит к практически правильным результатам. Это согласуется с выводом, к которому мы пришли ранее, что оптимальное условие отвечает середине вертикального участка, образованного примерно тремя точками.

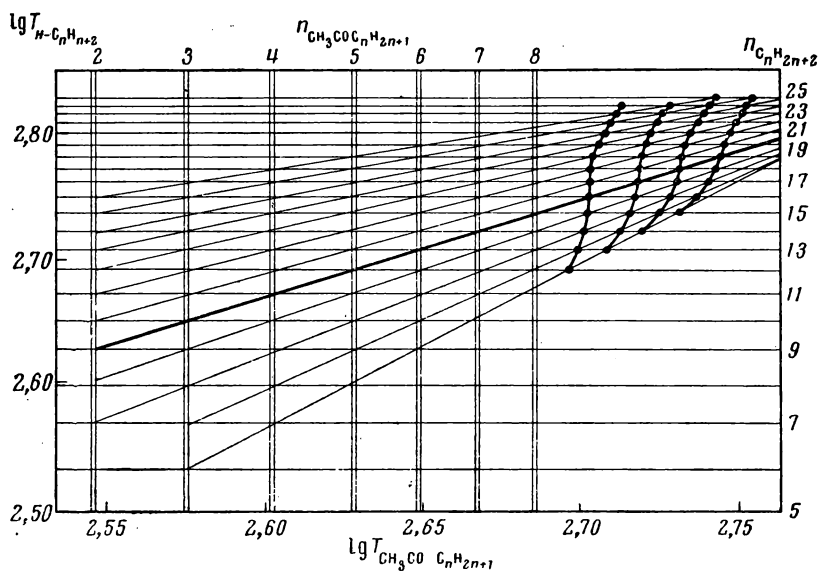


Рис. 270. Сравнение точек кипения T ($^{\circ}\text{K}$) кетонов $\text{CH}_3\text{CO C}_n\text{H}_{2n+1}$ и n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ при различных условиях

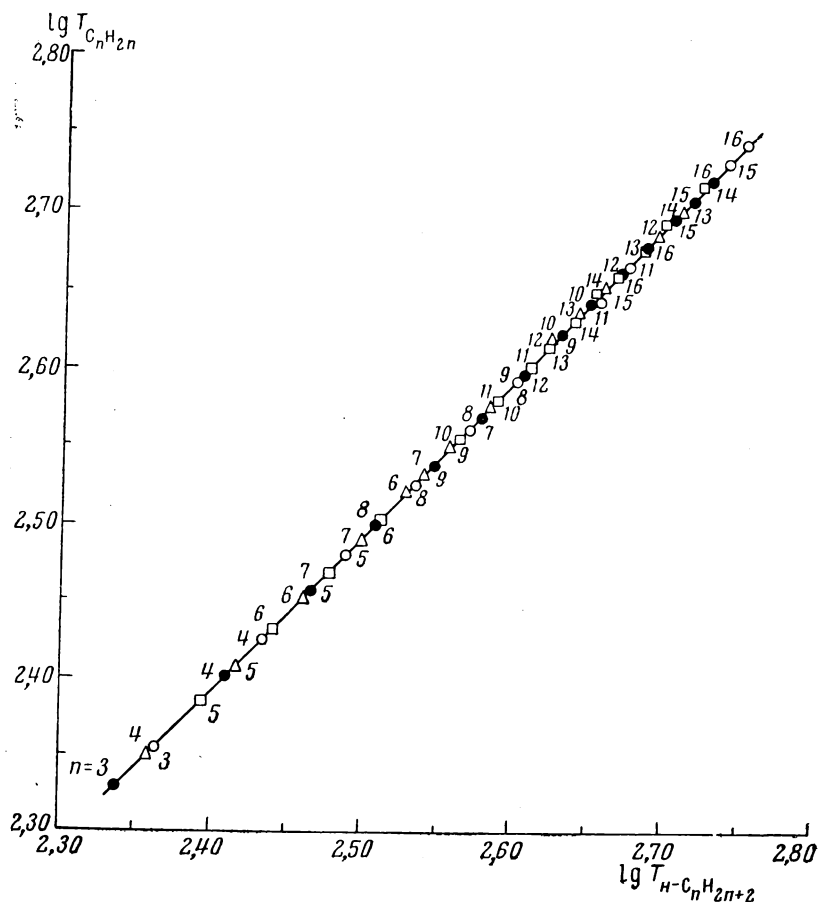


Рис. 271. Взаимосвязь между температурами кипения T ($^{\circ}\text{K}$) n -алканов и 1-алкенов при различных давлениях P (мм рт. ст.)

○ — 760; ● — 400; △ — 100; □ — 50 мм рт. ст.

Применение описанного метода для других разветвленных алканов подтвердило большие его преимущества: даже в тех случаях, когда в стандартном ряду число изученных веществ ограничено, а в рассматриваемом ряду равно только двум, т. е. применение (XI, 24) исключено¹, уравнение (XI, 26) позволяет этот вопрос разрешить успешно.

Уравнения (XI, 22), (XI, 24), (XI, 26) и (XI, 4) позволяют вычислить температуры кипения в гомологическом ряду на основании небольшого количества исходных данных. Так, пользуясь (XI, 26) и (XI, 4), можно рассчитать температурную зависимость давления пара всех членов данного гомологического ряда при всех давлениях, если известно по одной точке для каких-либо двух членов ряда (при одинаковых или разных давлениях) или две точки одного члена ряда.

Приведем пример. Для 1-октена при давлении, равном 50 мм рт. ст., $t = 45,86^\circ \text{C}$ [29] и для 1-тетрадецена при $P = 760$ мм рт. ст., $t = 251,10^\circ$ [27]. На основании этих данных получаем

$$\lg T_{C_nH_{2n}} = -0,04571 + 1,01606 \lg T_{C_nH_{2n+2}}. \quad (\text{XI, 27})$$

Пользуясь этим уравнением, можно вычислить температуру кипения в среднем интервале давлений для всех 1-алкенов ($n = 6 \div 16$) со средним отклонением, равным $0,5^\circ$ [5a].

На основании полученных таким образом результатов можно с помощью уравнения (XI, 4) произвести экстраполяцию по параметрам и получить данные по давлению пара для всех веществ во всем интервале сосуществования жидкости и пара.

3

Третий метод экстраполяции основан на сопоставлении при двух давлениях температуры кипения различных веществ, находящихся в одном ряду сходных соединений:

$$\lg T_{P_2} = A_3 \lg T_{P_1} + B_3; \quad (\text{XI, 28})$$

он отвечает третьему методу сравнительного расчета. Ввиду того, что обычно данные по нормальным точкам кипения наиболее достоверны, уравнением (XI, 28) удобнее пользоваться в виде зависимости

$$\lg T_P = A_3 \lg T_{P=1} + B_3. \quad (\text{XI, 29})$$

Применяя этот способ, можно одновременно экстраполировать и по параметрам. Он отличается от первого тем, что в него не входит экстраполяция коэффициентов уравнения для экстраполяции по параметрам, а тем самым предварительное определение температур кипения различных веществ при различных давлениях. Рассмотренный способ применим даже в тех случаях, когда температура кипения низших гомологов известна лишь при одном давлении (кроме нормальной точки кипения). Очевидно, располагая столь незначительным количеством исходных данных, нельзя получить точных результатов с помощью первого способа. Поэтому рассматриваемый способ особенно полезен при изучении малоисследованных рядов веществ. Для расширения возможностей применения уравнения (XI, 28) или, в частности, (XI, 29) обе его стороны должны быть представлены веществами, принадлежащими к двум сходным рядам; в этом случае уравнение (XI, 28) примет вид

$$(T_{P_2})_{II} = A(T_{P_1})_I + B. \quad (\text{XI, 30})$$

¹ Так как, с одной стороны, через две точки всегда можно провести прямую, а с другой, отсутствие надежных данных для высших членов стандартного ряда не позволит получить нужного пересечения.

Для получения точных результатов здесь также важно правильно выбрать сопоставляемые вещества. Метод выбора аналогичен показанному на рис. 269.

В уравнении (XI, 20) температуры кипения сопоставляются при одинаковом давлении, в (XI, 30) — при различных давлениях; для получения более точных результатов, как и в случае применения уравнения

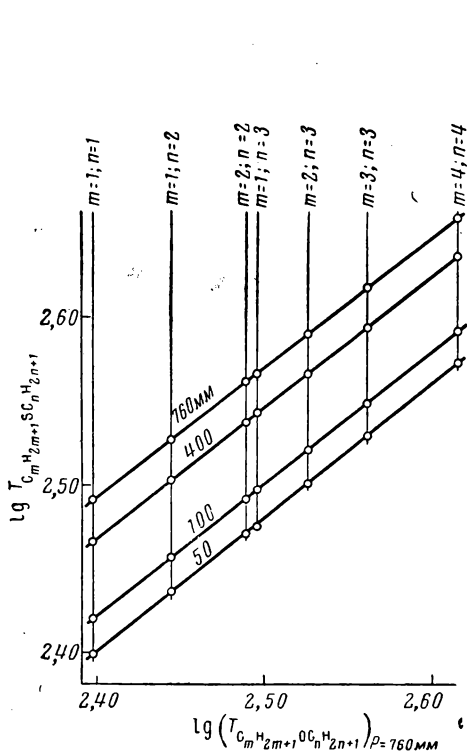


Рис. 272. Взаимосвязь между температурами кипения T ($^{\circ}\text{K}$) простых эфиров $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ при 760 мм рт. ст. и тиоэфиров $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SC}_n\text{H}_{2n+1}$ при различных давлениях

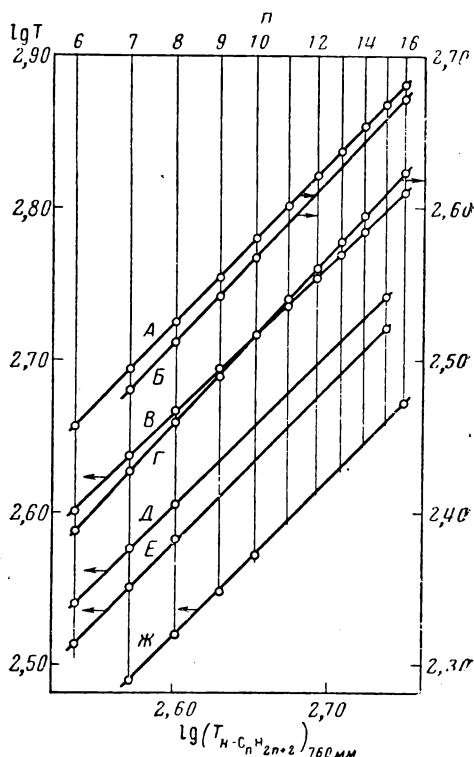


Рис. 273. Взаимосвязь между температурами кипения T ($^{\circ}\text{K}$) n -алканов при 760 мм рт. ст. и членов некоторых других гомологических рядов при различных давлениях

А — 1-алкены, 100 мм рт. ст.; В — n -алкилциклогексаны, 50 мм; В — 1-алкены, 10 мм; Г — 1-алкены, 5 атм; Д — n -алкилциклопентаны, 760 мм; Е — n -алкилциклопентаны, 400 мм; Ж — n -алкилбензолы, 50 мм

(XI, 26), следует пользоваться трехчленным уравнением

$$(\lg T_P)_{II} = A_1 (\lg T_0)_I + B_1 + C_1 (\lg^2 T_0)_I. \quad (\text{XI, 31})$$

Оно соответствует уравнению (XI, 22), но преимущество (XI, 31) заключается в том, что для стандартного ряда требуется знание данных только при одном давлении; тем самым облегчается задача выбора ряда, наиболее близкого к изучаемому.

Уравнения (XI, 30) и (XI, 31) были применены для расчета температур кипения тиоэфиров при различных давлениях. При выборе в качестве стандартного ряда эфиров (рис. 272) полученные результаты оказались более точными, чем при использовании n -алканов. На рис. 273 приведены некоторые результаты применения уравнений (XI, 29) и (XI, 30) для различных групп органических соединений.

Закономерности изменения коэффициентов можно изучать двумя способами. По одному из них составляются уравнения для различных давлений и находят зависимость коэффициентов от давления; это позволяет

рассчитать температуру кипения не только при изученных, но и при других давлениях. По другому способу составляют уравнения для различных сходных рядов и определяют зависимость значения их коэффициентов от параметра вещества g , характеризующего особенность каждого ряда; выразив эту зависимость в явном виде, рассчитывают температуры кипения в различных, в том числе неизученных, сходных рядах.

Применение второго способа наиболее целесообразно, по-видимому, для двухкомпонентных систем. При расчетах можно поступить следующим образом. Изучив системы, состоящие из компонента A и других сходных между собой соединений (B_1, B_2, B_3, \dots), т. е. системы $A - B_1, A - B_2, A - B_3, \dots$, находят зависимость коэффициентов уравнения для этих систем от параметра, характеризующего вещества B_1, B_2, B_3, \dots ; после этого нужно заменить первый компонент в ряду сходных веществ (т. е. изучить системы $A_1 - B_i, A_2 - B_i, A_3 - B_i, \dots$, где $i = 1, 2, 3, \dots$) и исследовать закономерности изменения этих коэффициентов в этом ряду.

4

В тех случаях, когда неизученные вещества чередуются с изученными, рекомендуется сравнивать температуры кипения четных и нечетных членов гомологических рядов (см. стр. 55 сл.), т. е. пользоваться уравнением

$$\lg T_{2m+1} = A_1 \lg T_{2m} + B_1 + C_1 \lg^2 T_{2m}. \quad (\text{XI}, 32)$$

Этот метод, который можно считать и методом интерполяции по веществам, весьма удобен. Для приближенного расчета или в случае отсутствия очень точных исходных данных уравнение (XI, 32) целесообразно применять в виде

$$\lg T_{2m+1} = A_1 \lg T_{2m} + B_1 \quad (\text{XI}, 33)$$

или

$$t_{2m+1} = A_1 t_{2m} + B_1. \quad (\text{XI}, 34)$$

Расчеты показывают, что для различных рядов соединений экспериментальные точки отклоняются от прямой примерно на одну и ту же величину, причем отклонения тем меньше, чем ближе свойства различных рядов.

5

Для многокомпонентных систем можно рекомендовать уравнение

$$\lg Y_{X_2} = A' \lg Y_{X_1} + B' + C' \lg^2 Y_{X_1} (Z_1 = Z_2), \quad (\text{XI}, 35)$$

где X, Y и Z — давление пара P , температура кипения T или концентрация c . Уравнение (XI, 35) может быть использовано в одном из шести вариантов, приведенных в табл. 63.

Выбор того или иного уравнения при решении конкретной задачи определяется следующим: исходные данные должны быть удобными для применения [например, если они изотермические, можно применять уравнения (XI, 39) или (XI, 40)], а коэффициент C' должен иметь наименьшее значение. При соблюдении этих условий результаты расчета будут наиболее точными. При небольшом значении C в ряде случаев можно воспользоваться уравнением

$$\lg Y_{X_2} = A_6 \lg Y_{X_1} + B_6 (Z_1 = Z_2), \quad (\text{XI}, 42)$$

являющимся примером шестого метода сравнительного расчета.

Области применения уравнений (XI, 35) и (XI, 42) могут быть расширены как путем изучения зависимости их коэффициентов от X , так и

Различные варианты уравнения (XI, 35)

Переменные			Уравнение
X	Y	Z	
c	T	P	$\lg T_{c_2} = A' \lg T_{c_1} + B' + C' \lg^2 T_{c_1}$ (XI, 36)
P	T	c	$\lg T_{P_2} = A' \lg T_{P_1} + B' + C' \lg^2 T_{P_1}$ (XI, 37)
T	c	P	$\lg c_{T_2} = A' \lg c_{T_1} + B' + C' \lg^2 c_{T_1}$ (XI, 38)
P	c	T	$\lg c_{P_2} = A' \lg c_{P_1} + B' + C' \lg^2 c_{P_1}$ (XI, 39)
c	P	T	$\lg P_{c_2} = A' \lg P_{c_1} + B' + C' \lg^2 P_{c_1}$ (XI, 40)
T	P	c	$\lg P_{T_2} = A' \lg P_{T_1} + B' + C' \lg^2 P_{T_1}$ (XI, 41)

путем сравнения значений $\lg Y$ не для одной, а для двух сходных систем, т. е. при использовании уравнения

$$(\lg Y_{X_2})_{II} = A'' (\lg Y_{X_1})_I + B'' + C'' (\lg^2 Y_{X_1})_I \quad (\text{XI, 43})$$

или

$$(\lg Y_{X_2})_{II} = A''' (\lg Y_{X_1})_I + B'''. \quad (\text{XI, 44})$$

В обоих случаях коэффициенты при квадратичном члене очень малы. На рис. 274 приведены результаты расчета по уравнению (XI, 40) для смесей $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (два летучих компонента) и по уравнению (XI, 36) для смесей $\text{NaJ} - \text{H}_2\text{O}$ (один летучий компонент). В обоих случаях $C' \approx 0$.

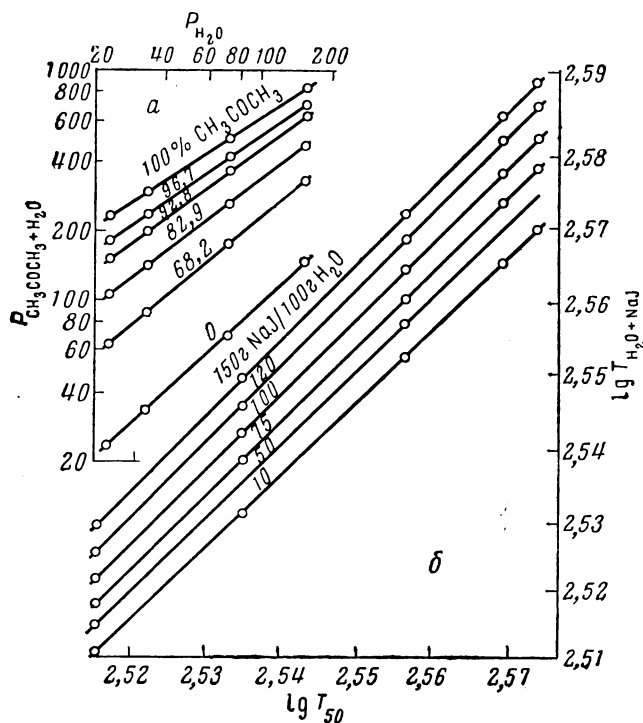


Рис. 274. Взаимосвязь между давлением P (мм рт. ст.) воды и водных растворов ацетона при различной концентрации (а) и между температурами кипения T ($^{\circ}\text{K}$) водного раствора иодистого натрия при различной концентрации (б)

Следовательно, можно воспользоваться уравнениями вида (XI, 36) и (XI, 40), пренебрегая третьим членом правой части. Эти примеры уравнения (XI, 42) при $Y = T_i$, $X = c (Z = P)$ и $Y = P_i$, $X = c (Z = T)$ были описаны В. А. Киреевым (см. стр. 144, 145).

6

Описанные методы экстраполяции по веществам можно использовать только для весьма близких по свойствам соединений (например, для членов изоструктурного ряда). Но существует много изученных веществ, объединить которые в группы сходных веществ не представляется возможным. Для них применение комбинированного метода ограничено лишь интерполяцией и экстраполяцией по параметрам.

Так, изучено немало разветвленных алканов, но лишь немногие из них можно сгруппировать в изоструктурные ряды. Поэтому возникает задача отыскания способа расчета температурной зависимости давления пара для веществ, не образующих такие ряды, но имеющих известное структурное сходство.

Для этого можно изучить связь между температурой кипения и строением вещества. Одним из возможных вариантов является исследование влияния инкрементов структурных групп (атомы, ионы, радикалы, связи) на температуру кипения. В числе других методов можно рекомендовать следующий [6].

Сгруппируем разветвленные алканы таким образом, чтобы в одну группу входили все вещества, являющиеся производными данного n -алкана.

Для того, чтобы на основании температурной зависимости давления пара некоторых из них рассчитать эту зависимость для всех других членов группы, можно применить уравнение

$$\Delta \lg T = \sum_i \Delta \lg T_i + \sum_j \delta_j. \quad (\text{XI}, 45)$$

Левая часть уравнения представляет собой разность логарифмов температур кипения данного изоалкана и отвечающего ему n -алкана (стандартного вещества), первый член правой части является суммой разностей логарифмов температур кипения соответствующего моноалкилалкана и n -алкана, а второй член — суммой инкрементов, характеризующих влияние на температуру кипения замещений в нормальной цепи (при этом подразумевается постоянство давления).

Значения $\Delta \lg T_i$ и δ_j вычисляются по имеющимся экспериментальным данным. В качестве примера в табл. 64 приведены значения коэффициентов уравнения (XI, 45) для алкилпентанов (смысл входящих в нее величин будет ясен из дальнейшего).

Поясним уравнение (XI, 45) на примере 2,2-диметилпентана; для этого вещества оно примет вид

$$\lg T_{2,2\text{-диметилпентан}} - \lg T_{n\text{-пентан}} = 2\Delta \lg T_{2\text{-метил}} + \delta_{\text{метил-метил}}(\alpha), \quad (\text{XI}, 46)$$

где $\Delta \lg T_{2\text{-метил}} = \lg T_{2\text{-метилпентан}} - \lg T_{n\text{-пентан}}$ и $\delta_{\text{метил-метил}}(\alpha)$ — поправка на влияние CH_3 -групп, расположенных по обе стороны главной цепи друг против друга¹.

Если в данной молекуле количество и характер расположения боковых групп таковы, что имеет место два или большее число влияний одного и того же типа, то эти группы будут ослаблять взаимодействие. Предположим, что каждое новое влияние вносит поправку вдвое меньше предыдущего.

¹ Т. е. группы, находящиеся при одном и том же атоме углерода (сама главная цепь не учитывается).

Коэффициенты уравнения (XI, 45) для изопентанов [6]

	Вещества	P, мм рт. ст.			
		50	100	400	760
lg T	n-C ₅ H ₁₂	2,39393	2,41587	2,46486	2,49030
$\Delta \lg T$	2-Метил	0,03336	0,03348	0,03284	0,03271
	3-Метил	0,03711	0,03697	0,03672	0,03661
	3-Этил	0,07603	0,07562	0,07447	0,07393
δ	Метил-метил (α) *	0,00024	0,00028	0,00027	0,00022
	Метил-метил (β) **	—0,00977	—0,00934	—0,00874	—0,00845
	Метил-метил (γ) ***	—0,00621	—0,00625	—0,00610	—0,00606
	Метил-этил (β) **	—0,00995	—0,00950	—0,00863	—0,00820
	Этил-этил (γ) **	—0,01833	—0,01765	—0,01629	—0,01560

* Группы расположены у одного атома углерода главной цепи.

** Группы расположены у соседних атомов углерода главной цепи.

*** Группы расположены у атомов углерода, расположенных через один в главной цепи.

Если боковые группы расположены не у соседних атомов углерода главной цепи, а через один, а при этом между ними также находятся какие-либо заместители, то будет наблюдаться эффект экранирования. В таких случаях значения δ следует уменьшить на некоторую величину α . Значения α в среднем интервале давлений можно вычислить по уравнениям

$$\alpha = 0,902 + 0,00316 \lg P \quad (\text{XI, 47})$$

(одна промежуточная метильная группа) и

$$\alpha = 0,416 + 0,040 \lg P \quad (\text{XI, 48})$$

(две промежуточные метильные группы).

Поясним это на примере. Для 2,2,3,4-тетраметилпентана уравнение (XI, 45) примет вид

$$\begin{aligned} \lg T_{2,2,3,4\text{-тетраметилпентан}} &= \lg T_{n\text{-пентан}} + \\ &+ (3 \lg T_{2\text{-метил}} + \lg T_{3\text{-метил}}) + \delta_{\text{метил-метил}}(\alpha) + \\ &+ \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\right) \delta_{\text{метил-метил}}(\gamma) + \left(1 + \frac{1}{2}\right) (0,902 + 0,00316 \lg P) \delta_{\text{метил-метил}}(\beta). \end{aligned}$$

На основании данных табл. 64 находим, что при $P = 760$ мм

$$\begin{aligned} \lg T_{2,2,3,4\text{-тетраметилпентан}} &= 2,49030 + (3 \cdot 0,03271 + 0,03661) + \\ &+ (-0,00845) + \frac{7}{4} \cdot 0,00022 + \frac{3}{2} \cdot 0,911 (-0,00608) = 2,60869, \end{aligned}$$

откуда

$$t_{2,2,3,4\text{-тетраметилпентан}} = 406,15 - 273,16 = 132,99^\circ \text{C},$$

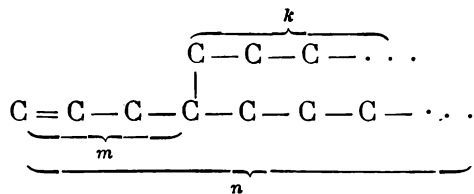
что практически совпадает с опытной величиной $133,016^\circ \text{C}$ [30].

Аналогичный расчет для 16 других алкилпентанов, для которых есть надежные экспериментальные данные, привел к среднему расхож-

дению в $0,3^\circ$; для алкилгексанов эта величина равна $0,6^\circ$, для алкилгептанов $-0,5^\circ$.

Возможности расчета по уравнению (XI, 45) можно существенно расширить, если установить зависимость $\Delta \lg T_i$ и δ_j от структуры соединения. Покажем это на примере *n*-алкилалкенов-1, взяв за основу опытные данные по $T_{н.т.к.}$ для $C_4H_8 \div C_{19}H_{38}$, найденные в [31—40].

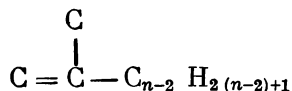
Обозначим через n , k и m число атомов углерода соответственно в главной цепи, в боковой цепи и в главной цепи до начала ответвления (включая атом углерода, к которому присоединена боковая *n*-алкильная группа):



Очевидно, наиболее простым будет влияние на $\Delta \lg T_i$ и δ_j величин n и k ; поэтому ограничимся лишь их рассмотрением. По мере удлинения главной цепи относительное влияние заместителей уменьшается; поэтому с возрастанием n величины $\Delta \lg T_i$ должны падать; это хорошо согласуется с опытными данными. Характер этой зависимости позволяет рекомендовать для ее описания уравнение типа уравнения Антуана, т. е. считать, что для данного (постоянного) значения $m = m_0$ и $k = k_0$ справедливо соотношение

$$(\Delta \lg T_i)_{m_0, k_0} = \alpha_1 - \frac{\beta_1}{n - \gamma_1}. \quad (XI, 49)$$

Так, например, для $m_0 = 2$ и $k_0 = 1$, т. е. для



можно рекомендовать уравнение

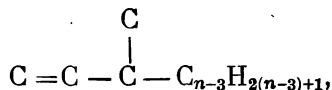
$$(\Delta \lg T_i)_{2,1} = -0,005956 + \frac{0,239914}{n - 0,195043}, \quad (XI, 50)$$

расчет по которому дает результаты, совпадающие с экспериментальными данными в пределах погрешности последних.

Для вычисления $\Delta \lg T_i$ при разных значениях m и n можно воспользоваться и сравнительным методом расчета, т. е. уравнением

$$(\Delta \lg T_i)_{m, k, n} = \alpha_2 + \beta_2 (\Delta \lg T_i)_{m_0, k_0, n}. \quad (XI, 51)$$

Так, рассчитав по (XI, 51) значения $\Delta \lg T_i$ для $m_0 = 2$ и $k_0 = 1$ при различных значениях n , можно вычислить $\Delta \lg T_i$ для



т. е. для $m = 3$ и $k = 1$ при различных значениях n по уравнению

$$(\Delta \lg T_i)_{3,1, n} = 0,7200 (\Delta \lg T_i)_{2,1, n}. \quad (XI, 52)$$

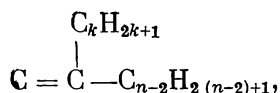
Было установлено также, что коэффициенты уравнения (XI, 52) являются линейными функциями вида

$$\alpha_2 = \alpha_3 + \beta_3 \cdot k \quad (XI, 53)$$

и

$$\beta_2 = \alpha_4 + \beta_4 \lg k. \quad (XI, 54)$$

Так, для



т. е. для $m = 2$,

$$\alpha_2 = -0,0125 + 0,0125 k, \quad (\text{XI}, 55)$$

и

$$\beta_2 = 1,000 + 1,950 \lg k. \quad (\text{XI}, 56)$$

Для расчета значений $\delta_j = f(n)$ также можно воспользоваться уравнением типа уравнения Антуана, т. е. считать, что

$$\delta_j = \alpha_5 - \frac{\beta_5}{n - \gamma_5}. \quad (\text{XI}, 57)$$

Вследствие недостатка опытных данных это уравнение удалось проверить лишь для двух случаев:

$$\delta_{\text{метил-метил}(\gamma)} = 0,00055 - \frac{0,009312}{n - 2,800} \quad (\text{XI}, 58)$$

и

$$\delta_{\text{метил-метил}(\alpha)} = 0,00215 - \frac{0,009646}{n - 3,241}. \quad (\text{XI}, 59)$$

Рассмотрим этот метод расчета значений $\Delta \lg T_i$ и δ_j на двух примерах. Вычислим нормальную точку кипения 2-этилдецена-1. Для него $m = 2$, $k = 2$ и $n = 10$. С помощью уравнения (XI, 50) находим сначала $\Delta \lg T_i$ для 2-метилдецена-1: $(\Delta \lg T_i)_{2,1,10} = 0,018513$. Затем по уравнениям (XI, 53) и (XI, 54) определяем значения $\alpha_2 = 0,0125$ и $\beta_2 = 1,5870$. Подставляя последнее в (XI, 51), находим $(\Delta \lg T)_{2,2,10} = 0,04188$. Так как $(t_{\text{н. т. к}})_{1\text{-децен}} = 170,570$ [29], то $\lg T_{2,2,10} = 2,64712 + 0,04188 = 2,68900$ и для 2-этилдецена-1 $t_{\text{н. т. к}} = 488,7 - 273,2 = 215,5^\circ \text{C}$, что хорошо согласуется с величиной 216°C , рекомендованной в литературе [34].

Теперь определим $t_{\text{н. т. к}}$ для 2, 3, 3-триметилбутена-1; здесь $m = 2$, $k = 1$ и $n = 4$. Из уравнения $(\Delta \lg T_i)_{2,1} = f(n)$ получаем $(\Delta \lg T_i) = 0,05710$, а из (XI, 51) $(\Delta \lg T_i)_{3,1,4} = 0,04111$. По (XI, 58) $\delta_{\text{метил-метил}(\gamma)} = -0,00721$, по (XI, 58) $\delta_{\text{метил-метил}(\alpha)} = -0,1056$. Заимствуя для 1-бутена из [37] значение $t_{\text{н. т. к}} = -6,25^\circ$, получаем для 2, 3, 3-триметилбутена $\lg T_{\text{н. т. к}} = 2,42635 + 0,05710 + 0,04112 \cdot 2 - \frac{3}{2} \cdot 0,00721 - 0,1056 = 2,54430$ и $t_{\text{н. т. к}} = 77,0^\circ \text{C}$; по опытным данным имеем $77,9$ [35].

Увеличение k (при данном значении m и n) естественно приводит к возрастанию величин $\Delta \lg T_i$. Для расчета зависимости $\Delta \lg T_i$ от k можно воспользоваться уравнениями

$$(\Delta \lg T_i)_{m,n,k} = \alpha'_1 - \frac{\beta'_1}{k - \gamma'_1}, \quad (\text{XI}, 60)$$

$$(\Delta \lg T_i)_{m,n,k} = \alpha'_2 + \beta'_2 (\Delta \lg T_i)_{m,n,k}, \quad (\text{XI}, 61)$$

$$\alpha'_2 = \alpha'_3 + \beta'_3 n \quad (\text{XI}, 62)$$

и

$$\beta'_2 = \alpha'_4 - \frac{\beta'_4}{n - \gamma'_4}. \quad (\text{XI}, 63)$$

Эта совокупность уравнений подобна совокупности уравнений, примененных для расчета зависимости $\Delta \lg T_i$ от n , с той только разницей, что уравнение зависимости β'_2 от n сложнее зависимости β_2 от k .

Результаты расчета по обоим группам уравнений хорошо согласуются друг с другом при сравнительно небольших значениях m и n . Если же по-

следние очень велики, то расхождение становится существенным. В таких случаях предпочтительнее пользоваться не уравнениями (XI, 49), (XI, 51), (XI, 53) и (XI, 54), так как опытные данные, лежащие в основе уравнений (XI, 60—XI, 63), менее точны.

Описанный метод может быть применен двояко. Если известно строение данного вещества, то можно найти для него $P - t$ -зависимость. Так, имея данные по температурной зависимости давления насыщенного пара нескольких сходных веществ, можно на основании этих данных определить значения соответствующих коэффициентов уравнения (XI, 45), а с их помощью найти $P - t$ -данные для неизученных сходных веществ.

С другой стороны, так как этот метод связывает температуру кипения со структурой веществ, то можно решить и обратную задачу — на основании $P - t$ -данных проверить или предсказать структуру данного соединения.

ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ПО СВОЙСТВАМ

Для экстраполяции по свойствам можно воспользоваться пятым методом сравнительного расчета [12].

В главе IV отмечалось, что существуют многие физико-химические свойства, зависимость которых от параметров g и Π можно выразить соотношением

$$G = k_1 e^{-\frac{kg}{\Pi}}. \quad (\text{XI}, 64)$$

Если (XI, 64) справедливо для двух свойств G' и G'' , то сравнение значений этих свойств при данном значении Π приводит к уравнению

$$\lg G'' = A_5 \lg G' + B_5. \quad (\text{XI}, 65)$$

Так как температурная зависимость давления насыщенного пара приближенно также выражается соотношением (XI, 64), то можно говорить о существовании зависимостей вида

$$\lg G = A_5 \lg P + B_5; \quad (\text{XI}, 66)$$

с их помощью можно осуществить экстраполяцию по свойствам. Действительно, такие зависимости описаны в литературе (см. главу V). Они рекомендованы для нескольких частных случаев: G — растворимость [41], константа фазового равновесия [42], константа Генри [43], константа скорости реакции [44], константа ионизации [44], вязкость [45], коэффициент диффузии [46]¹.

Для повышения точности экстраполяции по свойствам можно рекомендовать два соотношения, отвечающие второму и пятому методам сравнительного расчета в различных функциональных шкалах:

$$f(G'') = A_2 f(G') + B_2 + C_2 f^2(G') \quad (\text{XI}, 67)$$

и

$$f(G'') = A_5 f(G') + B_5 + C_5 f^2(G'). \quad (\text{XI}, 68)$$

В частности, при экстраполяции по свойствам на основании $P - t$ -данных можно воспользоваться уравнениями

$$f(G) = A_2 \lg P + B_2 + C_2 \lg^2 P \quad (\text{XI}, 69)$$

и

$$f(G) = A_5 \lg P + B_5 + C_5 \lg^2 P. \quad (\text{XI}, 70)$$

¹ Напомним два обстоятельства: уравнения (XI, 65) и, в частности, (XI, 66) могут оказаться точнее, чем экспоненциальные зависимости (XI, 64), вследствие некоторой взаимной компенсации неточности последних, и уравнения (XI, 65) и, в частности, (XI, 66)₂ могут привести к значительным ошибкам, если G' и G'' будут по-разному меняться с изменением Π (стр. 183).

В первом из них сравниваются давление насыщенного пара и свойство G ряда веществ при постоянной температуре; во втором — давление пара и свойство G данного вещества при различных температурах. В большинстве случаев в (XI, 69) и (XI, 70) можно принять

$$f(G) = \lg G. \quad (\text{XI}, 71)$$

На рис. 275 сравнивается давление пара и вязкость для некоторых рядов веществ при постоянной температуре. Из рисунка видно, что в данном случае коэффициенты C в (XI, 69) и (XI, 70) невелики. Однако пренебрежение ими в общем случае в широком интервале условий, да

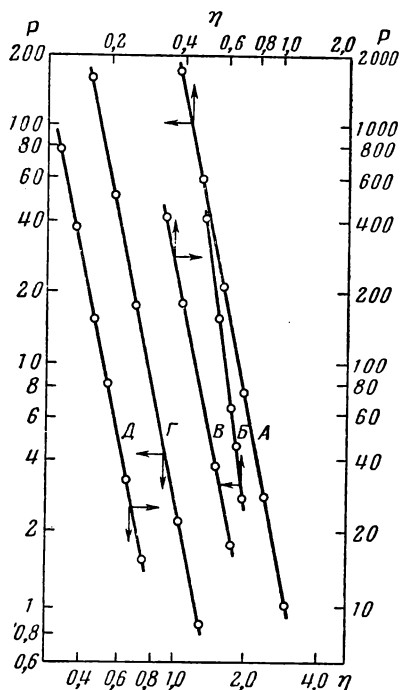


Рис. 275. Взаимосвязь между вязкостью η ($\text{см}^3/\text{сек}$) и давлением насыщенного пара P (мм рт. ст.) в некоторых рядах сходных веществ

А — $1-\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ($t = 50^\circ \text{C}$); Б — $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (80); В — $1-\text{C}_n\text{H}_{2n}$ (100); Г — $n-\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (50); Д — $n-\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (100)

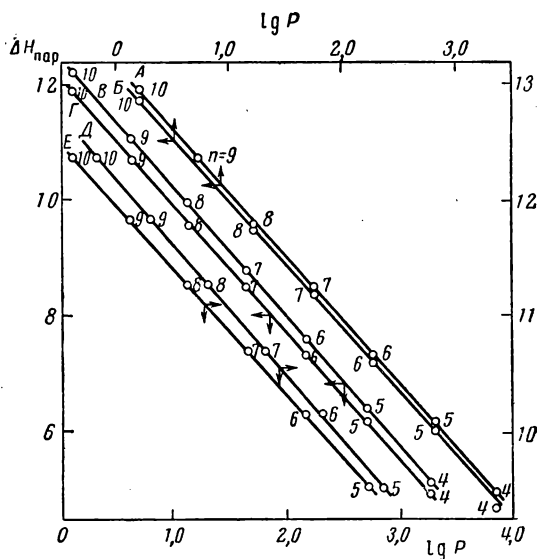


Рис. 276. Взаимосвязь между давлением насыщенного пара P (мм рт. ст.) и теплотой парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль)

А — 1-алкены — 1-алкены; Б — 2-метилалканы — 1-алкены; В — n -алканы — n -алканы; Г — 1-алкены — n -алканы; Д — 2-метилалканы — 2-метилалканы; Е — 2-метилалканы — n -алканы. n — число атомов углерода

еще при наличии очень точных опытных данных может привести к погрешности, превышающей ошибку экспериментального материала.

Описанные методы можно распространить на два вещества или ряда, т. е. могут быть рекомендованы уравнения

$$f(G_{\text{N}}) = A'_4 \lg P_{\text{M}} + B'_4 + C'_4 \lg^2 P_{\text{M}} \quad (\text{XI}, 72)$$

и

$$f(G_{\text{II}}) = A'_1 \lg P_1 + B'_1 + C'_1 \lg^2 P_1. \quad (\text{XI}, 73)$$

Как уже отмечалось, под G подразумевается не только свойство определенного вещества или ряда веществ, но и характеристика процесса, в частности, химической реакции. Подобный пример показан на рис. 276.

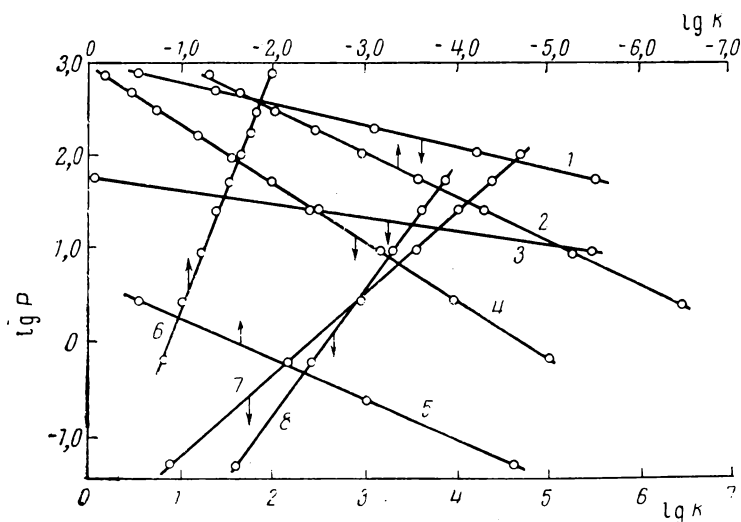


Рис. 277. Взаимосвязь между константами равновесия реакций образования соединений из простых веществ K и давлением насыщенного пара ртути P (мм рт. ст.), различных соединений

1 — нонан (величину, которую следует прибавить к значениям, приведенным на оси абсцисс, равна -41); 2 — 1-бутин ($+12$); 3 — $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (-82); 4 — метан (-3); 5 — 2-бутин ($+18$); 6 — циклопентан ($+14$); 7 — бензол (-78); 8 — этен (-10)

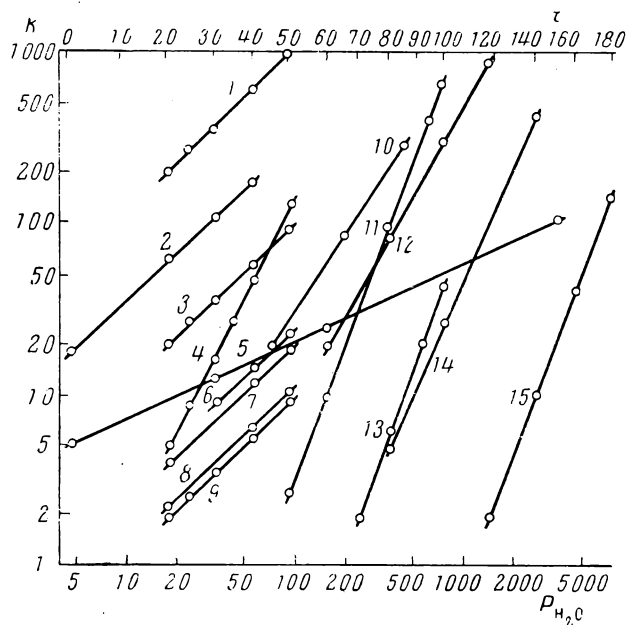


Рис. 278. Взаимосвязь между давлением насыщенного водяного пара P (мм рт. ст.) и константой скорости некоторых реакций k при различных температурах

1 — $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+$ (значение, приведенное на оси ординат, следует умножить на 10^{-7}); 2 — $\text{CH}_3\text{J} + \text{N}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{J}^-$ (10^{-4}); 3 — $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (10^{-3}); 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (10^{-5}); 5 — $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (10^{-5}); 6 — $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (10^{-5}); 7 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{NOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$ (10^{-5}); 8 — $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ (10^{-5}); 9 — $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (10^{-5}); 10 — $\text{COOHCHClCHClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCHClCHClCOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ (10^{-5}); 11 — $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5 \rightarrow [\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5]^+ + \text{Cl}^-$ (10^{-4}); 12 — $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ (10^{-5})

Учитывая вероятную неточность определения теплот парообразования можно считать, что коэффициент C_1 в р(XI,3) равен нулю.

Применение этого метода для расчета константы равновесия реакции образования некоторых углеводородов по давлению пара иллюстрируется рис. 277, а для сравнения давления пара и констант скорости химической реакции — рис. 278. Последние два примера уравнения (XI,66), как уже упоминалось, были рекомендованы ранее [44].

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Частично комбинированный метод расчета был использован для вычисления зависимости вязкости от температуры в гомологических рядах [47—51]. Ниже изложены основные результаты этого расчета.

На основании анализа различных уравнений для приближенного расчета температурной зависимости вязкости жидкости было рекомендовано сочетание интерполяционного

$$\lg \eta = a + \frac{b}{c + t} \quad (\text{XI,74})$$

и экстраполяционного

$$T_N = A_4 T_M + B_4 + \frac{C_4}{T_M} \quad (\text{XI,75})$$

уравнений. Первое из них является одним из видов соотношений типа уравнения Антуана [52]. Уравнение (XI,75), рекомендуемое для экстраполяции как по параметрам, так и по веществам, в котором при одинаковых значениях вязкости сопоставлены температуры данного (N) и стандартного (M) веществ, можно рассматривать как частный пример уравнения типа уравнения Дюринга [53], усложненного поправочным членом.

Высокая точность интерполяции по параметрам с помощью уравнения (XI,74) может быть подтверждена, например, результатами, полученными для гомологического ряда спиртов $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ [49]. Для этого ряда можно принять, что в уравнении (XI,75) $A_4 = 1$ и $C_4 = 0$; это означает, что разница в температурах данного и стандартного вещества (например, n -гексанола), при условии что $\eta_N = \eta_M$, практически не зависит от величины вязкости. Следовательно, здесь справедлив один из предельных случаев четвертого метода сравнительного расчета. Для спиртов было рекомендовано уравнение

$$\lg \eta = -2,74313 + \frac{870,5935}{t + c}, \quad (\text{XI,76})$$

где

$$c = 860,647 - \frac{3375,957}{6,13959 - \lg n}. \quad (\text{XI,77})$$

Т а б л и ц а 65

Результаты вычисления значений вязкости η (снз) некоторых спиртов [49]

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$									
	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	10,63*	8,84	7,93	6,26**	4,55	3,39	2,58	2,00	1,58	1,27
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	—	11,19	8,98	7,77	5,56	4,08	3,06	2,35	1,83	1,46
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	—	—	17,41	14,18	9,66	6,79	4,91	3,64	2,75	2,13

* 10,64 по данным [54].

** 6,125 по данным [54].

Средняя погрешность расчета для шести спиртов ($n = 4, 5, 6, 7, 10, 11$) оказалась равной 1,0%. С помощью уравнений (XI,76) и (XI,77) в интервале 20—90° С была вычислена вязкость n -октилового, n -нонилового и n -додецилового спиртов, для которых экспериментальные данные отсутствуют. Результаты расчета приведены в табл. 65.

Для достижения лучшего соответствия с опытом данные по вязкости были расчленены на два интервала (примерно от 0,1 до 1 и от 1 до 5 спз) и для каждого из них найдены значения индивидуальных постоянных a , b и c уравнения (XI,74) [47].

Для n -алканов были рекомендованы [50] следующие уравнения, выражающие значения коэффициентов A_4 , B_4 и C_4 в (XI,75):

$$\lg(1,4 - A_4) = -0,5101455 + \frac{1,1833944}{n} - 8,437614 \cdot 10^3 \cdot n, \quad (\text{XI},78)$$

$$B_4 = \frac{1289,956}{2,637679 - \lg n} - 719,186 \quad (\text{XI},79)$$

и

$$C_4 = -2000(n - 7). \quad (\text{XI},80)$$

Для высших гомологов ($n \geq 6$) они приводят к весьма надежным результатам (табл. 66, 67).

Т а б л и ц а 66

Результаты вычисления температурной зависимости вязкости некоторых n -алканов $C_n H_{2n+2}$ по уравнениям (XI, 78—XI, 80) [50, 51]

n	Интервал температур, °С		Погрешность опытных данных, %	$\Delta_{\text{опытн.}} - \text{вычисл.}, \%$	n	Интервал температур, °С		Погрешность опытных данных, %	$\Delta_{\text{опытн.}} - \text{вычисл.}, \%$
	от	до				от	до		
6	—90,3	40,0	0,5	2,4	20	37,8	232,2	0,3	0,5
8	—10	99,5	0,2—0,5	1,5	24	70,0	306,0	—	1,0
9	—10,1	150,0	0,1—0,5	1,2	28	99,4	300,7	1,2—1,5	0,6
11	—10,1	201,2	0,1—0,6	0,3	35	111,0	306,0	—	2,0
13	—5,5	201,3	0,1—0,6	0,6	36	150,0	300,4	1,5	1,0
17	22,0	300,6	0,2—0,8	0,9	43	132,0	306,0	—	13

По уравнению (XI,75) и $\eta - t$ -зависимости для n -гептана (в интервале 0,2—0,85 и 0,85—4,5 спз) была рассчитана вязкость n -алканов, начиная с n - C_6H_{14} до n - $C_{40}H_{82}$. По полученным данным вычислены значения коэффициентов уравнения (XI,74) для всех перечисленных углеводородов. Они приведены в табл. 68. Для ориентировочных расчетов можно рекомендовать рис. 279, на котором приведены также данные для $n = 1, 2, 3, 4$. Кривые $\eta = f(t)$ проведены влево вверх до точек плавления; своеобразный вид графика в этой области обусловлен особенностью изменения точек плавления в гомологических рядах (см. главу I, стр. 46).

Следует заметить, что из указанных в табл. 68 тридцати шести углеводородов вязкость 12 ($n = 19, 22, 25, 27, 29, 32, 33, 36—40$) совершенно не изучена, а вязкость 19 ($n = 8, 10, 12—16, 18, 20, 21, 23, 24, 26, 28, 30, 31, 34, 35$) исследована в сравнительно узком интервале температур.

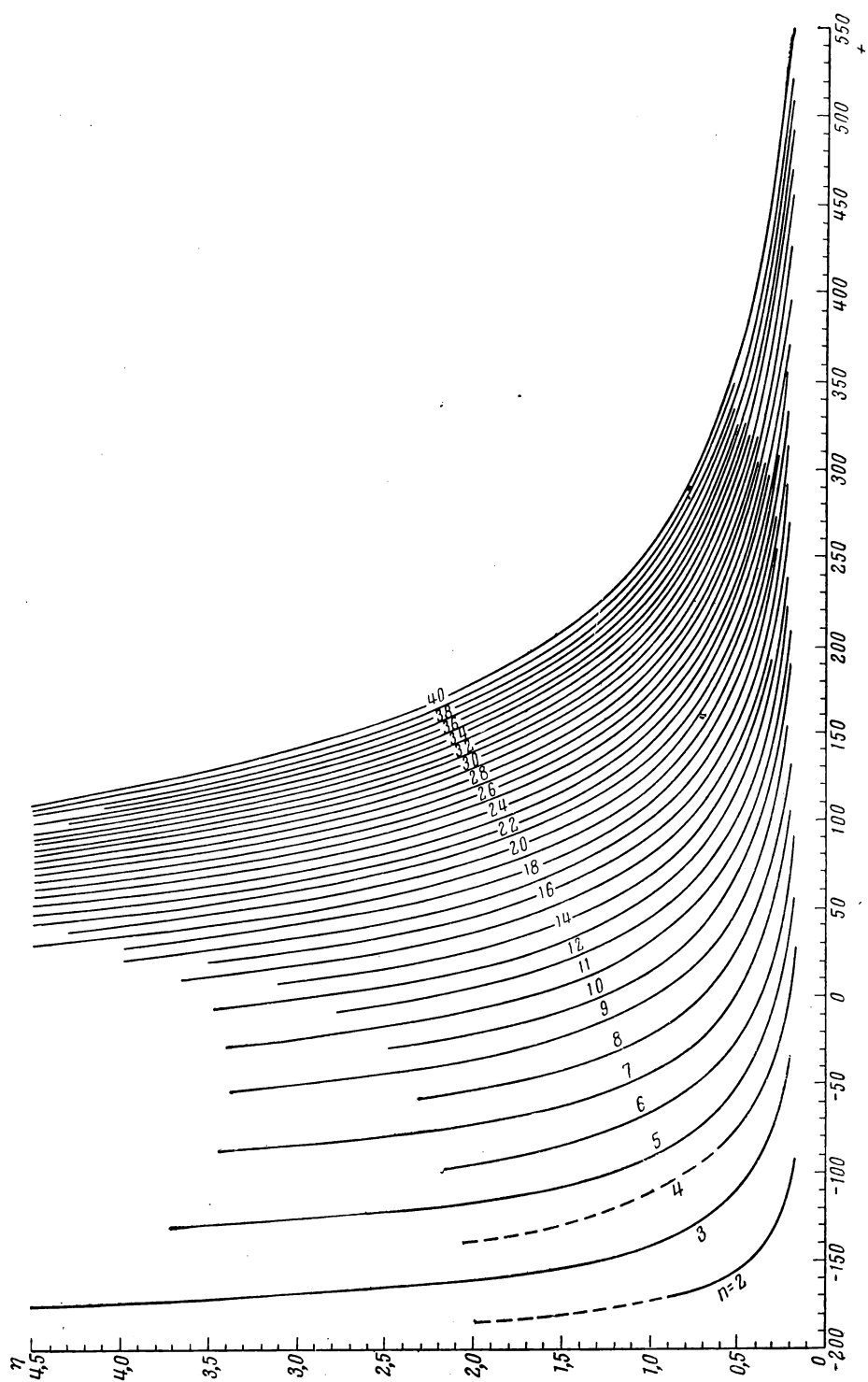


Рис. 279.* Зависимость вязкости η (сПз) различных n -алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ от температуры t ($^{\circ}\text{C}$) [50]

Вязкость η (сПа) *n*-гексадекана $C_{16}H_{34}$ ($t_{крст.} = 18,2^{\circ}C$) [50, 51]

$t, ^{\circ}C$	η					$t, ^{\circ}C$	η				
	[50, 51]	[55]	[56, 57]	[58]	[59]		[50, 51]	[55]	[56, 57]	[58]	[59]
(0)	(6,05)	6,194	—	—	—	140	0,582	—	—	—	0,584
(10)	(4,51)	—	—	—	—	150	0,529	—	—	—	0,532
20	3,472	3,516	3,452*	—	3,451	160	0,484	—	—	—	0,486
25	3,079	—	—	3,08	3,076	170	0,444	—	—	—	0,446
30	2,749	—	—	—	2,754	180	0,409	—	—	—	0,409
37,8	2,329	—	2,338	—	—	184	0,396	—	—	0,399**	—
40	2,228	—	—	—	2,232	190	0,378	—	—	—	0,377
50	1,843	1,859	—	—	1,852	200	0,351	—	—	—	0,349
60	1,551	—	1,559*	—	1,560	210	0,326	—	—	—	0,323
70	1,325	—	—	—	1,338	220	0,304	—	—	—	0,299
80	1,147	1,172	—	1,164	1,161	230	0,285	—	—	—	0,278
90	1,005	—	—	—	1,014	240	0,267	—	—	—	0,259
98,9	0,9005	—	0,9081*	0,9052**	—	245	0,259	—	—	0,252**	—
100	0,8888	0,927	—	—	0,892	250	0,251	—	—	—	0,242
110	0,794	—	—	—	0,799	260	0,236	—	—	—	—
120	0,712	—	—	—	0,716	270	0,223	—	—	—	—
130	0,642	—	—	—	0,645	280	0,211	—	—	—	—
132	0,629	—	—	0,635**	—	290	0,200	—	—	—	—

* Пересчитано из значений η в сантипуазах и плотности, приведенных в [57].

** Среднее из данных для двух образцов.

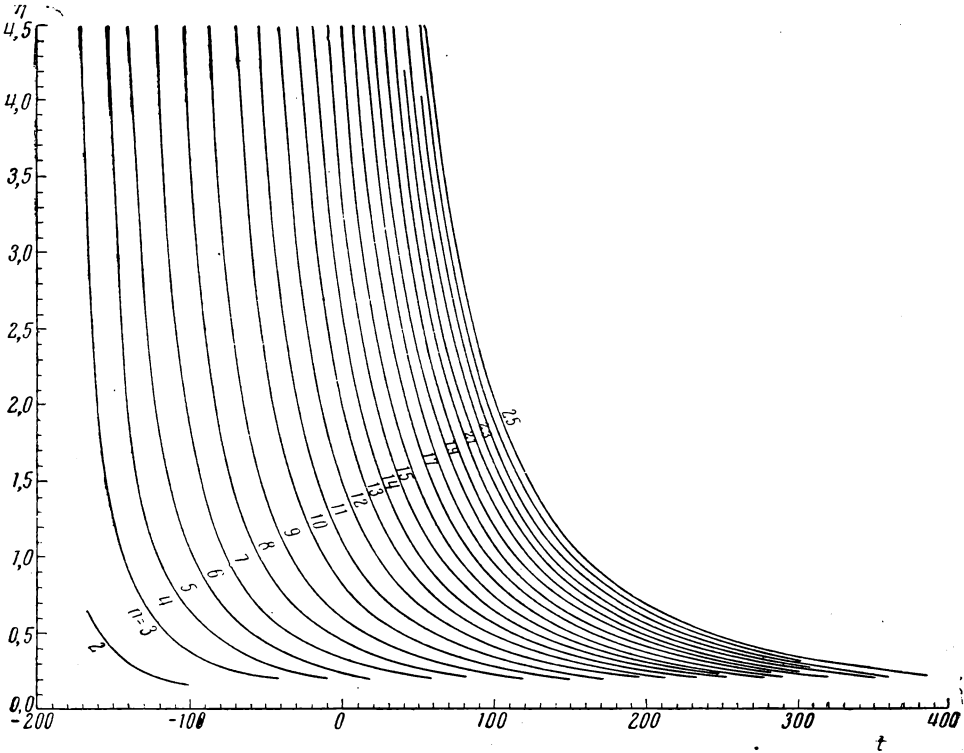


Рис. 280. Зависимость вязкости η (сПа) различных 1-алкенов C_nH_{2n} от температуры t ($^{\circ}C$) [48]

Значения коэффициентов уравнения (XI,74) для некоторых *n*-алканов [50, 51]

Вещество	$\eta = 0,2 \div 0,85$ спа			$\eta = 0,85 \div 4,5$ спа		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C ₅ H ₁₂	-1,693321	318,247	280,205	-1,027852	112,382	201,278
C ₆ H ₁₄	-1,729014	360,718	275,896	-1,071170	133,032	191,155
C ₇ H ₁₆	-1,761093	401,020	270,535	-1,109269	153,246	180,702
C ₈ H ₁₈	-1,791517	438,721	266,681	-1,144725	172,837	172,532
C ₉ H ₂₀	-1,820127	475,8392	264,634	-1,149829	184,37368	162,158
C ₁₀ H ₂₂	-1,848542	516,2258	264,344	-1,203260	211,97633	161,048
C ₁₁ H ₂₄	-1,875775	553,66095	265,125	-1,231290	231,582	157,878
C ₁₂ H ₂₆	-1,898339	587,9685	265,798	-1,25896	251,71924	155,93
C ₁₃ H ₂₈	-1,929392	630,313	270,018	-1,282919	271,3070	154,689
C ₁₄ H ₃₀	-1,955911	669,8862	273,90	-1,308054	291,9357	154,493
C ₁₅ H ₃₂	-1,981505	709,63332	278,343	-1,329765	311,75952	154,616
C ₁₆ H ₃₄	-2,00685	750,2999	283,544	-1,371547	341,34272	158,520
C ₁₇ H ₃₆	-2,032938	792,82117	289,689	-1,368124	351,42175	156,543
C ₁₈ H ₃₈	-2,057667	835,1471	296,08	-1,417713	386,2601	162,730
C ₁₉ H ₄₀	-2,082940	879,3018	303,32	-1,411531	395,7849	161,57
C ₂₀ H ₄₂	-2,107789	923,8065	310,747	-1,430831	417,7434	164,50
C ₂₁ H ₄₄	-2,13206	969,69724	319,011	-1,449650	440,0763	167,826
C ₂₂ H ₄₆	-2,156756	1016,9946	327,748	-1,466196	461,40527	171,225
C ₂₃ H ₄₈	-2,18138	1065,5556	337,00	-1,48731	486,38776	175,678
C ₂₄ H ₅₀	-2,205696	1114,94913	346,561	-1,50023	507,28809	179,317
C ₂₅ H ₅₂	-2,229735	1165,3361	356,510	-1,51683	530,66595	183,846
C ₂₆ H ₅₄	-2,252506	1215,35601	366,444	-1,530723	552,8939	188,23
C ₂₇ H ₅₆	-2,276879	1268,8839	377,407	-1,54716	577,2265	193,349
C ₂₈ H ₅₈	-2,300157	1322,21352	388,359	-1,561884	600,89479	198,435
C ₂₉ H ₆₀	-2,324256	1378,0679	400,018	-1,57499	623,97245	203,533
C ₃₀ H ₆₂	-2,342418	1428,8179	410,956	-1,592463	650,43705	209,484
C ₃₁ H ₆₄	-2,369973	1490,20511	423,515	-1,601987	672,24227	214,574
C ₃₂ H ₆₆	-2,393636	1549,43138	436,061	-1,612935	695,05997	219,915
C ₃₃ H ₆₈	-2,416775	1609,52883	448,896	-1,628228	721,62739	226,354
C ₃₄ H ₇₀	-2,440568	1671,97764	462,264	-1,640234	746,1563	232,340
C ₃₅ H ₇₂	-2,463096	1733,81713	475,489	-1,65167	770,6736	238,423
C ₃₆ H ₇₄	-2,485377	1796,61541	488,930	-1,662090	795,4334	244,634
C ₃₇ H ₇₆	-2,508443	1862,06295	502,948	-1,674649	820,86079	251,077
C ₃₈ H ₇₈	-2,530554	1927,2910	516,899	-1,686215	846,64495	257,681
C ₃₉ H ₈₀	-2,553138	1994,81762	531,359	-1,697472	872,507567	264,354
C ₄₀ H ₈₂	-2,569768	2062,02007	545,160	-1,705362	898,70935	270,046

Аналогичные расчеты были проведены для 1-алкенов [48] (рис. 280). Для них были рекомендованы уравнения (XI,78) и (XI,80), а вместо (XI,79) — уравнение

$$B_4 = \frac{2158,9889}{3,048024 - \lg n} - 995,334. \quad (\text{XI},81)$$

Точность расчета иллюстрируется данными, приведенными в табл. 69. Так как для 1-алкенов и *n*-алканов при одном и том же значении *n* значения коэффициентов *A*₄ и *C*₄ в уравнении (XI,75) практически совпадают, то наряду с (XI,75) можно воспользоваться приближенным уравнением

$$T_{1-C_nH_{2n}} = T_{n-C_nH_{2n+2}} + B_1, \quad (\text{XI},82)$$

где

$$B_1 = B_{41-C_nH_{2n}} - B_{4n-C_nH_{2n+2}}. \quad (\text{XI},83)$$

Т а б л и ц а 69

Вязкость η (снз) 1-пентадецена $C_{15}H_{30}$ [48]

$t, ^\circ C$	η				$t, ^\circ C$	η			
	[48]	[60]	[56, 57]	[59]		[48]	[60]	[56, 57]	[59]
0	4,157	—	4,160	4,161	120	0,597	—	—	—
10	3,193	—	—	3,210	130	0,542	—	—	—
20	2,525	2,493	2,519	2,520	140	0,493	—	—	—
25	2,267	—	—	2,271	150	0,451	—	—	—
30	2,047	2,019	—	2,052	160	0,415	—	—	—
37,8	1,764	—	1,761	—	170	0,382	—	—	—
40	1,695	1,666	—	1,694	180	0,354	—	—	—
50	1,428	1,418	—	1,432	190	0,328	—	—	—
60	1,223	1,213	1,216	1,224	200	0,306	—	—	—
70	1,061	1,056	—	1,064	210	0,286	—	—	—
80	0,932	0,925	—	0,937	220	0,267	—	—	—
90	0,827	—	—	0,826	230	0,251	—	—	—
98,9	0,747	—	0,7452	—	240	0,236	—	—	—
100	0,738	—	—	0,735	250	0,223	—	—	—
110	0,662	—	—	—	260	0,211	—	—	—

Т а б л и ц а 70

Коэффициенты уравнения (XI,74) для некоторых 1-алкенов [48]

Вещество	$\eta=0,2 \div 0,85$ снз			$\eta=0,85 \div 4,5$ снз		
	a	b	c	a	b	c
C_2H_4 *	-1,508321	110,223	251,16			
C_3H_6 **	-1,612090	200,564	268,86	-0,918797	61,9276	211,52
$1-C_6H_{12}$	-1,729014	360,718	294,59	-1,071170	133,032	209,85
$1-C_7H_{14}$	-1,761093	401,020	275,82	-1,109269	153,246	185,98
$1-C_8H_{16}$	-1,791517	438,727	279,94	-1,144725	172,837	185,79
$1-C_9H_{18}$	-1,820127	475,839	275,90	-1,149829	184,3737	173,54
$1-C_{10}H_{20}$	-1,848542	516,2258	274,70	-1,20326	211,9764	171,41
$1-C_{11}H_{22}$	-1,875775	553,661	273,45	-1,23129	231,582	166,20
$1-C_{12}H_{24}$	-1,898339	587,9685	273,06	-1,25896	251,719	163,20
$1-C_{13}H_{26}$	-1,929392	630,3130	276,46	-1,282919	271,307	161,13
$1-C_{14}H_{28}$	-1,95591	669,886	279,72	-1,308054	291,9357	160,31
$1-C_{15}H_{30}$	-1,981505	709,6333	283,72	-1,329765	311,7595	160,00
$1-C_{16}H_{32}$	-2,00685	750,300	288,64	-1,371547	341,3427	163,61
$1-C_{17}H_{34}$	-2,032939	792,8212	294,53	-1,368124	351,4218	161,39
$1-C_{18}H_{36}$	-2,057667	835,1471	301,07	-1,417713	386,2601	167,72
$1-C_{19}H_{38}$	-2,082940	879,3018	308,45	-1,411531	395,7849	166,70
$1-C_{20}H_{40}$	-2,107789	923,8065	316,13	-1,430831	417,7434	169,88
$1-C_{21}H_{42}$	-2,132060	969,6972	324,77	-1,44965	440,0763	173,58
$1-C_{22}H_{44}$	-2,156756	1016,9946	333,98	-1,466196	461,4053	177,46
$1-C_{23}H_{46}$	-2,181380	1065,5556	343,81	-1,487130	486,3878	182,49
$1-C_{24}H_{48}$	-2,205696	1114,9491	354,04	-1,50023	507,2881	186,80
$1-C_{25}H_{50}$	-2,229735	1165,3361	364,75	-1,51683	230,666	192,09

* Расчет произведен по уравнению $\eta_{C_2H_4} = 0,83845 \eta_{C_3H_6} - 30,135$.** Расчет произведен по уравнению $\eta_{C_3H_6} = 0,854795 \eta_{C_4H_8} - 22,84$.

Уравнение (XI,82) можно рассматривать как один из предельных случаев первого метода сравнительного расчета.

Результаты расчета температурной зависимости вязкости различных 1-алкенов в виде значений коэффициентов уравнения (XI,74) приведены в табл. 70. Для подавляющего большинства из 22 алкенов температурная зависимость вязкости была или совершенно не известна или изучена в сравнительно узком интервале температур. Для ориентировочного расчета можно воспользоваться также данными, приведенными на рис. 280.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. О температурной зависимости давления пара (на правах рукописи). Чэнду, Сычуаньский ун-т, 1959.
2. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. Химия и технол. топл. и масел, № 10, 28 (1959).
3. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. Ж. физ. химии, 35, 781 (1961).
4. Чэн Гуанг-юе. Комбинированный метод расчета температурной зависимости давления насыщенного пара (на кит. яз.). Научный руководитель М. Х. Карапетьянц. Чэнду, Сычуаньский ун-т, 1959.
5. Чэн Гуанг-юе, М. Х. Карапетьянц. Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., N 1, 97 (1959).
6. Чэн Гуанг-юе, М. Х. Карапетьянц. Chem. Ind. Eng. (кит.), N 1, 69 (1959).
7. Чэн Гуанг-юе, М. Х. Карапетьянц. Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., N 5 (1959).
8. Чэн Гуанг-юе, Кан Бао-цзюн. Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., N 4, 97 (1959).
9. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., N 2, 91 (1958).
10. W. B. Kay. Ind. Eng. Chem., 32, 358 (1940).
11. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1961.
- 11а. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. Пекин. Китайское научное издательство. 1963 (на кит. яз.).
12. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. Хим. промышл., № 3, 32 (1963).
13. C. Antoine. Compt. rend., 107, 681 (1888).
14. C. Antoine. Compt. rend., 107, 836 (1888).
15. C. Antoine. Compt. rend., 107, 1143 (1888).
16. A. G. Loomis, J. E. Walters. J. Am. Chem. Soc., 48, 2051 (1926).
17. J. C. Aston, G. H. Messerly. J. Am. Chem. Soc., 60, 1917 (1940).
18. C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 35, 219 (1945).
19. D. L. Camin, A. F. Forziati, F. D. Rossini. J. Phys. Chem., 58, 440 (1954).
20. A. W. Tickner, F. P. Lossing. J. Phys. Chem., 55, 733 (1951).
21. F. G. Keyes, R. S. Taylor, L. B. Smith. J. Math. Phys., 1, 211 (1922).
22. J. A. Beattie, Su Gouq-jen, G. L. Simard. J. Am. Chem. Soc., 61, 924, 1939.
23. L. I. Dana, A. C. Jenkins, J. N. Burdick, R. C. Timm. Refrig. Eng., 12, 387 (1926).
24. W. W. Deschner, G. G. Brown. Ind. Eng. Chem., 32, 836 (1940).
25. W. B. Kay. J. Am. Chem. Soc., 68, 1336 (1946).
26. М. Д. Тиличев. Давление насыщенных паров углеводородов C_5-C_8 . — В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 3. М., Гостоптехиздат, 1951, гл. IX.
27. D. L. Camin, F. D. Rossini. J. Phys. Chem., 59, 1173 (1955).
28. D. L. Camin, F. D. Rossini. J. Phys. Chem., 60, 1446 (1956).
29. A. F. Forziati, D. L. Camin, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 45, 406 (1950).
30. A. F. Forziati, W. R. Norris, F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., 43, 555 (1949).
31. М. Д. Тиличев. Давление насыщенных паров углеводородов C_9-C_{40} . — В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 4. М., Гостоптехиздат, 1953, гл. XIII.
32. R. R. Dreisbach, R. Robert. Pressure-volume-temperature relationships of organic compounds. 3 ed., Sandusky, Ohio Handbook Pub., 1952.
33. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе. Chem. Ind. Eng. (кит.), N 1, 62 (1959).

34. G. Egloff. Physical constants of hydrocarbons, vol. I—IV. 1939—1947.
35. S. W. Ferris. Handbook of hydrocarbons, 1955.
36. Selected values of chemical thermodynamic properties by F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe. Natl. Bur. Stand., Circ. 500, 1952.
37. М. Д. Тиличев. Давление насыщенных паров низших углеводородов (от C_1 до C_4).— В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 2. М., Гостоптехиздат, 1947, гл. IV.
38. П. Д. Оболенцев. Физические константы углеводородов жидких топлив и масел. М., Гостоптехиздат, 1953.
39. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Natl. Res. Con., 1926—1933.
40. R. E. Jordan. Vapor Pressure of organic compounds, Interscience, Publishers. N. Y. — L., 1954.
41. D. F. Othmer. Chem. Met. Eng., 47, 551 (1940).
42. D. F. Othmer. Ind. Eng. Chem., 36, 669 (1944).
43. D. F. Othmer, R. E. White. Ind. Eng. Chem., 34, 952 (1942).
44. D. F. Othmer, A. H. Luley. Ind. Eng. Chem., 38, 408 (1946).
45. D. F. Othmer, S. Josefowith. Ind. Eng. Chem., 38, 111 (1946).
46. D. F. Othmer, M. S. Thaker. Ind. Eng. Chem., 45, 589 (1953).
47. М. Х. Карапетьянц, Янь Го-сень. Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., N 6, 65 (1959).
48. М. Х. Карапетьянц, Янь Го-сень. Изв. вузов, Нефть и газ, № 4, 99 (1960).
49. М. Х. Карапетьянц, Янь Го-сень. Изв. вузов, Химия и химич. техн., № 4, 580 (1961).
50. М. Х. Карапетьянц, Янь Го-сень. Ж. физ. химии, 37, 2041 (1963).
- 50a. Янь Го-сень, М. Х. Карапетьянц. Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., N 1, 103 (1962).
51. Янь Го-сень, М. Х. Карапетьянц. Acta Sci. Natur. Univ. Szechuan., N 1, 93 (1962).
52. R. W. Schiessler, F. C. Whitmor. Ind. Eng. Chem., 47, 1660 (1955).
53. A. V. Porter. Phil. Mag., 23, 458 (1912).
54. I. Simon. Bull. Soc. chim. Belg., 38, 47 (1929).
55. E. B. Evans, J. Inst. Petroleum Technol., 24, 38 (1938).
56. R. W. Schiessler, C. H. Herr, A. W. Rytina, C. A. Weisel, F. Fischl, R. L. MacLaughlin, H. H. Kuehner. Proc. Am. Petroleum Inst., 26, 111 (1946).
57. R. W. Schiessler, C. H. Herr, A. W. Rytina, C. A. Weisel, F. Fischl, R. L. MacLaughlin, H. H. Kuehner. Proc. Am. Petroleum Inst., 26, 254 (1946).
58. G. W. Nederbragt, J. W. M. Boelhouwer. Physica, 13, 305, 1947.
59. М. Д. Тиличев. Вязкость углеводородов в жидком состоянии в зависимости от температуры.— В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 6. М., Гостоптехиздат, 1957, гл. XVIII.
60. A. W. Schmidt, V. Schoeller, K. Eberlein. Ber., B74, 1313 (1941).

МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА В ПОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ

1

Линейность соотношений (I,1), (II,1), (III,1), (IV,1), (V,1) и (VI, 1), отвечающих шести методам сравнительного расчета, является их существенным достоинством. Но в некоторых случаях прямизна линий лишь кажущаяся (из-за необходимого размера чертежа). Переход же к функциональным шкалам не всегда прост. В подобных случаях в правую часть уравнения можно ввести дополнительные члены. Хотя нередко для получения удовлетворительного согласия с опытом можно ограничиться одним членом (см. главу XI), однако необходимость определения дополнительных постоянных величин приводит к возрастанию трудностей при выводе и применении уравнений. Кроме того, утрачивается важное преимущество — возможность осуществления линейной экстраполяции.

Поэтому целесообразно применить такой метод расчета, в котором, с одной стороны, сохранились бы преимущества линейных соотношений, а с другой, — была бы возможность определить свойства веществ (систем) и параметры процессов в тех случаях, когда функциональные зависимости заведомо криволинейны.

Для этого можно рекомендовать [1] соотношения вида

$$A = G \cdot \cos (B - G^0), \quad (\text{XII},1)$$

где A и B — постоянные, а G и G^0 — либо различные свойства одного и того же вещества (или ряда веществ), либо одно и то же свойство различных веществ (или рядов веществ), либо одно и то же свойство одного вещества (или ряда веществ) при различных условиях. Таким образом, это соотношение можно рассматривать как вариант метода сравнительного расчета и принять его за основу системы этих методов в полярных координатах.

Как легко показать, если величину G^0 принять равной полярному углу ($\sphericalangle aob$), а G — радиусу-вектору (ob), то соотношение (XII,1) выразится прямой, причем A будет отвечать расстоянию (so) между этой прямой и исходной точкой (o), а B — соответствующему углу ($\sphericalangle aos$). Действительно, введем обозначения

$$G \cos G^0 = x \quad (\text{XII},2)$$

и

$$G \sin G^0 = y, \quad (\text{XII},3)$$

и запишем (XII,1) в виде

$$A = G \cdot \cos B \cdot \cos G^0 + G \cdot \sin B \cdot \sin G^0,$$

откуда

$$G \sin G^0 = \frac{A}{\sin B} - \frac{\cos B}{\sin B} G \cos G^0 \quad (\text{XII}, 4)$$

или в соответствии с (XII,2) и (XII,3)

$$y = \alpha + \beta x, \quad (\text{XII}, 5)$$

где

$$\alpha = A \cdot \sin^{-1} B, \quad (\text{XII}, 6)$$

$$\beta = -\operatorname{ctg} B. \quad (\text{XII}, 7)$$

Так как (XII,5) является уравнением прямой, то уравнение (XII,4) также является линейным. Из (XII,1) находим, что при $G^0 = 0$

$$A = G \cos B = oa' \cos B, \quad (\text{XII}, 8)$$

а при $G^0 = \pi/2 = 90^\circ$

$$A = G \cdot \cos(B - \pi/2) = G \sin B. \quad (\text{XII}, 9)$$

Сочетая (XII,8) с (XII,9), получаем

$$\operatorname{tg} B = \frac{\sin B}{\cos B} = \frac{oa'}{ob},$$

т. е.

$$B = \sphericalangle oc'a' = \sphericalangle aos.$$

При $G^0 = B$ из (XII,1) находим

$$A = G \cdot \cos(B - B) = os.$$

Для определения коэффициентов уравнения (XII,1) можно воспользоваться одним из трех способов.

Исходные данные наносятся на график в полярных координатах; по положению полученной линии определяются величина отрезка os и угол aos и тем самым значения коэффициентов B и A .

Преобразованием соотношения (XII,1) в уравнения, отвечающие линии в декартовых координатах, получим в соответствии с (XII,2) и (XII,3) уравнение (XII,5), после чего находим

$$B = -\operatorname{arcctg} \beta, \quad (\text{XII}, 10)$$

$$A = \alpha \sin B. \quad (\text{XII}, 11)$$

Определив по опытным данным значения α и β , по уравнениям (XII,10) и (XII,11) вычисляем величины A и B .

Можно воспользоваться и методом наименьших квадратов. Придадим (XII,1) вид соотношения

$$y = a \cos x + b \sin x, \quad (\text{XII}, 12)$$

где

$$y = G^{-1}, \quad (\text{XII}, 13)$$

$$x = G^0, \quad (\text{XII}, 14)$$

$$a = A^{-1} \cos B, \quad (\text{XII}, 15)$$

$$b = A^{-1} \sin B. \quad (\text{XII}, 16)$$

Если теперь подставить в (XII,12) исходные данные, т. е. значения x_i и y_i (их легко найти по величинам G_i^0 и G_i) и ввести обозначение

$$\Delta_i = \cos x_i + b \sin x_i - y_i, \quad (\text{XII}, 17)$$

то, согласно теории ошибок, должно соблюдаться условие минимума величины $\Sigma \Delta_i^2$. Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial a} \Sigma \Delta_i^2 = 2 \Sigma \Delta_i \frac{\partial \Delta_i}{\partial a} = 2 \Sigma \Delta_i \cdot \cos x_i = 0 \quad (\text{XII,18})$$

и

$$\frac{\partial}{\partial b} \Sigma \Delta_i^2 = 2 \Sigma \Delta_i \frac{\partial \Delta_i}{\partial b} = 2 \Sigma \Delta_i \cdot \sin x_i = 0, \quad (\text{XII,19})$$

откуда

$$a \Sigma \cos^2 x_i + b \Sigma \sin x_i \cdot \cos x_i - \Sigma y_i \cdot \cos x_i = 0 \quad (\text{XII,20})$$

и

$$a \Sigma \sin x_i \cos x_i + b \Sigma \sin^2 x_i - \Sigma y_i \sin x_i = 0. \quad (\text{XII,21})$$

Совместным решением (XII,20) и (XII,21) находим значения a и b , а по ним в соответствии с уравнениями (XII,15) и (XII,16) определяем коэффициенты A и B .

2

Рассмотрим применение соотношения (XI,4) на примере уравнения]

$$A = \left(\frac{1}{\Delta H_{\text{пар}}} - 1 \right) \cos (B - \lg T), \quad (\text{XI,22})$$

в котором сравниваются температуры кипения жидкости T с ее теплотой парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$. Так, для 1-гексена, например, уравнение (XII,22) имеет вид

$$0,09036 = \left(\frac{1}{\Delta H_{\text{пар}}} - 1 \right) \cos (65^\circ 59' - \lg T); \quad (\text{XII,23})$$

Т а б л и ц а 71

Результаты вычисления температурной зависимости теплоты парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль) 1-гексена по уравнению (XII,23) [1]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg T$		$\cos (65^\circ 59' - \lg T)$	$\Delta H_{\text{пар}}$		$\Delta_{\text{опытн.} - \text{вычисл.}} \%$
	радианы	градусы		по [2]	вычислено	
-120	2,185	125°53'	0,5015	8,72	8,45	3,0
-100	2,239	128 15	0,4652	8,55	8,37	2,1
-80	2,286	130 58	0,4227	8,38	8,24	1,7
-60	2,329	133 26	0,3835	8,20	8,09	1,3
-40	2,368	135 39	0,3473	8,01	7,94	0,9
-20	2,403	137 42	0,3135	7,81	7,76	0,6
0	2,436	139 36	0,2820	7,59	7,57	0,3
20	2,467	141 20	0,2527	7,36	7,37	0,0
40	2,496	143 59	0,2079	7,10	6,97	0,9
60	2,523	144 32	0,1983	6,83	6,87	0,6
80	2,548	145 59	0,1936	6,53	6,58	0,7
100	2,572	147 22	0,1498	6,19	6,24	0,8
120	2,596	148 39	0,1276	5,81	5,85	0,7
140	2,616	149 53	0,1060	5,38	5,40	0,4
160	2,637	151 4	0,0857	4,86	4,87	0,2
180	2,656	152 12	0,0660	4,23	4,22	0,2
200	2,675	153 16	0,0480	3,42	3,47	1,4
210	2,684	153 47	0,0382	2,99	2,97	0,6
220	2,693	154 18	0,0294	2,13	2,16	1,4

здесь единицей $\lg T$ является радиан, а $\Delta H_{\text{пар}} - 10^4 \text{ ккал/моль}$. Результаты вычисления по уравнению (XII,23) приведены в табл. 71.

Результаты расчета температурной зависимости теплот парообразования других углеводородов по уравнению (XII,23) также удовлетворительно совпадают с опытом. Это непосредственно видно из табл. 72, в которой приведены результаты вычисления $\Delta H_{\text{пар}}$ для 54 углеводородов, принадлежащих к 12 различным гомологическим рядам.

Т а б л и ц а 72

Результаты вычисления температурной зависимости теплот парообразования некоторых углеводородов по уравнению (XII,23)

Ряд	Число веществ	Интервал средних приведенных температур	$\Delta_{\text{ср}}, \%$
n-Алканы	7; $n=4-10$	0,67—0,97	1,2
2-Метилалканы	5; $n=5-9$	0,56—0,96	0,7
3-Метилалканы	4; $n=6-9$	0,64—0,98	1,1
2,2-Диметилалканы	4; $n=6-9$	0,59—0,97	1,1
2,3-Диметилалканы	4; $n=6-9$	0,62—0,97	0,8
2,4-Диметилалканы	3; $n=7-9$	0,68—0,97	1,3
Циклоалканы	4; $n=3-6$	0,72—0,94	1,0
n-Алкилциклогексаны	4; $n=7-10$	0,77—0,97	0,9
1-Алкены	5; $n=6-10$	0,67—0,98	1,0
Циклоалкены	4; $n=5-8$	0,58—0,96	0,5
1-Алкины	5; $n=2-6$	0,62—0,94	1,3
n-Алкилбензолы	5; $n=6-10$	0,77—0,97	0,9

Кроме того, коэффициенты уравнения (XII,22) в гомологических рядах изменяются закономерно; их изменение можно выразить простыми соотношениями.

3

В некоторых случаях выбор функций для G и G^0 (он носит эмпирический характер) затруднен; приходится подбирать сложную функцию, что создает неудобства как при нахождении функции, так и при применении уравнения.

В качестве примера укажем, что уравнение (XII,22), будучи точным для углеводородов, для других соединений (в том числе неорганических) дает не очень удовлетворительные результаты. Иными словами, для этих веществ соответствующие линии несколько искривлены.

В таких случаях можно рекомендовать [3] соотношение

$$A = (G - C) \cos (B - G^0), \quad (\text{XII}, 24)$$

отличающееся от (XII,1) наличием третьего коэффициента — C , который представляет собой значение G в исходной точке. Таким образом, переход от (XII,1) к (XII,24) отвечает перенесению начала координат.

Для определения значения C можно рекомендовать два способа.

Меняя последовательно значения C и построив графики, отвечающие уравнению (XII,24), получаем ряд линий, которые последовательно переходят от выпуклых к вогнутым (или от вогнутых к выпуклым). Интерполяцией находим значение C , отвечающее прямой линии.

Второй метод заключается в следующем. Допустим, что имеются значения исходных опытных данных: (G_1, G_1^0) , (G_2, G_2^0) и (G_3, G_3^0) . Тогда в

соответствии с уравнением (XII,24)

$$\frac{G_1 - C}{G_2 - C} = \frac{\cos(B - G_2^0)}{\cos(B - G_1^0)}, \quad (\text{XII,25})$$

откуда после преобразования получаем

$$B = G_1^0 + \arctg\left(\frac{G_1 - C}{G_2 - C} \sin^{-1} K_1 - \text{ctg } K_1\right), \quad (\text{XII,26})$$

где

$$K_1 = G_2^0 - G_1^0. \quad (\text{XII,27})$$

Аналогично определяем

$$B = G_1^0 + \arctg\left(\frac{G_1 - C}{G_3 - C} \sin^{-1} K_2 - \text{ctg } K_2\right), \quad (\text{XII,28})$$

где

$$K_2 = G_3^0 - G_1^0. \quad (\text{XII,29})$$

Из (XII,26) и (XII,28) находим

$$\alpha \frac{G_1 - C}{G_2 - C} - \alpha' = \beta \frac{G_1 - C}{G_3 - C} - \beta', \quad (\text{XII,30})$$

где

$$\alpha = \sin^{-1} K_1,$$

$$\alpha' = \text{ctg } K_1,$$

$$\beta = \sin^{-1} K_2,$$

$$\beta' = \text{ctg } K_2.$$

Умножим обе части уравнения (XII,30) на величину $(G_2 - C)(G_3 - C)$. Тогда после преобразования получим

$$\alpha(G_1 G_3 - C G_1 - C G_3 + C^2) + (\beta' - \alpha')(G_2 G_3 - C G_2 - C G_3 - C^2) - \beta(G_1 G_2 - C G_1 - C G_2 + C^2) = 0,$$

откуда

$$C = \frac{-q \pm \sqrt{q^2 - 4PR}}{2P}, \quad (\text{XII,31})$$

где

$$\left. \begin{aligned} q &= -\alpha(G_1 + G_3) + \beta(G_1 + G_2) - \gamma(G_2 + G_3), \\ P &= \alpha - \beta + \gamma, \\ R &= \alpha G_1 G_3 - \beta G_1 G_2 + \gamma G_2 G_3, \end{aligned} \right\} \quad (\text{XII,32})$$

причем

$$\alpha = \sin^{-1}(G_2^0 - G_1^0),$$

$$\beta = \sin^{-1}(G_3^0 - G_1^0)$$

и

$$\gamma = \text{ctg}(G_3^0 - G_1^0) - \text{ctg}(G_2^0 - G_1^0).$$

4

Применение соотношения (XII,24) с графическим определением величины C рассмотрим для случая теплоемкости. Для C_P это соотношение примет вид

$$A = (C_P - C) \cos(B - \lg \lg T)^1. \quad (\text{XII,33})$$

Целесообразность перехода от (XII,1) к (XII,24) и определение C покажем на примере водяного пара при $P = 1 \text{ кг/см}^2$. Как видно из рис. 281, А, уравнение

$$A = C_P \cos(B - \lg \lg T) \quad (\text{XII,34})$$

¹ Выбор в качестве G_1^0 величин $\lg \lg T$ обусловлен стремлением получить всю линию в одном квадрате.

не выражает температурной зависимости теплоемкости водяного пара. Если перейти от допущения $C = 0$ к допущению $C = 0,30$, то кривизна значительно уменьшится, но все же сохранится (рис. 281, Б). Увеличив C до 0,450 (рис. 281, В), убеждаемся в том, что кривая из выпуклой превратилась в вогнутую. Следовательно, искомое значение C должно

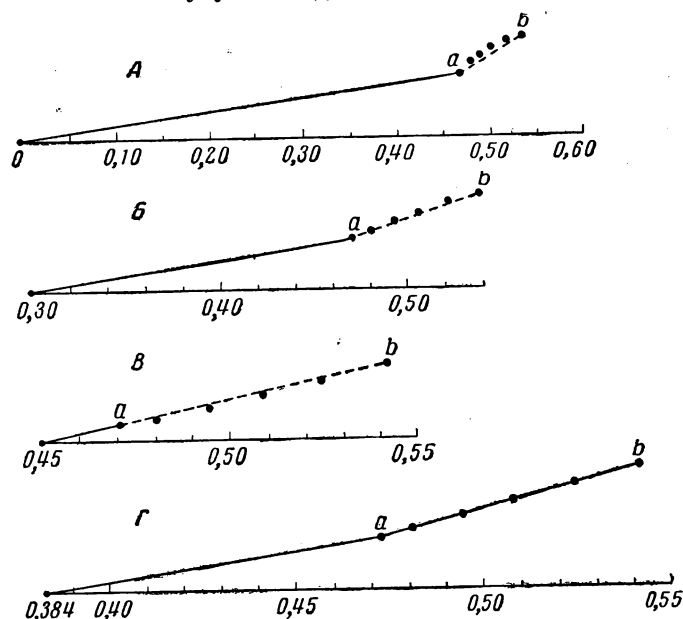


Рис. 281. Определение значений коэффициентов уравнения (XII, 24) для водяного пара при $P = 1 \text{ кг/см}^2$ [4]

$a - t = 200^\circ \text{ C}$; $C_P = 0,472 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$; $b - t = 700^\circ \text{ C}$, $C_P = 0,544 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$; $A - C_P^\circ = 0$;
 $B - C_P^\circ = 0,30$; $B - C_P^\circ = 0,45$; $\Gamma - C_P^\circ = 0,384$

находиться между 0,300 и 0,450. Принимая последовательно $C = 0,400$ (вогнутая кривая), 0,350 (выпуклая), 0,390 (вогнутая), 0,380 (выпуклая), путем интерполяции находим значение $C = 0,384$, которое отвечает

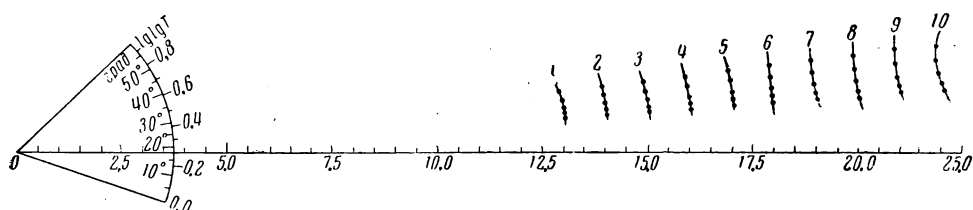


Рис. 282. Определение значений коэффициентов уравнения (XII, 24) для воздуха при $P = 140 \text{ кг/см}^2$ [5]

1 — $C = 12,8 \text{ ккал/г} \cdot \text{град}$; 2 — 13,86; 3 — 14,86; 4 — 15,86; 5 — 16,86; 6 — 17,86; 7 — 18,86;
 8 — 19,86; 9 — 20,86; 10 — 21,86

прямой линии (рис. 281, Г). Следовательно, если принять в качестве полярного угла величину $\lg \lg T$, а радиусом-вектором считать величину $(C_P - 0,384)$, то на графике в полярных координатах получим прямую. Другими словами, экспериментальные данные по удельной изобарной теплоемкости водяного пара на изобаре $P = 1 \text{ кг/см}^2$ удовлетворительно описываются уравнением

$$A = (C_P - 0,384) \cos (B - \lg \lg T). \quad (\text{XII}, 35)$$

Т а б л и ц а 73

Результаты вычисления температурной зависимости удельной теплоемкости C_P
(ккал/кг·град) водяного пара при $P = 1$ кг/см² по уравнению (XII,36) [3]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg \lg T (^{\circ}\text{K})$		$-\cos (59^{\circ}26'30'' - \lg \lg T)$	C_P		$\Delta_{\text{лит.}} - \text{вычисл.}$
	радианы	градусы		по [4]	вычислено	
200	0,427326	24°29'03"	0,1058	0,472	0,472	0,000
300	0,440638	25 14 49	0,0926	0,481	0,484	—0,003
400	0,451500	25 52 09	0,0815	0,495	0,496	—0,001
500	0,460678	26 23 34	0,07264	0,510	0,512	—0,002
600	0,468509	26 50 37	0,06479	0,527	0,527	0,000
700	0,475407	27 14 20	0,05790	0,544	0,544	0,000
740	0,472943	27 23 28	0,05537	0,551	0,551	0,000

Т а б л и ц а 74

Результаты вычисления температурной зависимости удельной теплоемкости C_P
различных газов по уравнению (XII,33) [3]

H_2O			N_2			CO			Воздух		
$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Δ^*	$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Δ^*	$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Δ^*	$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Δ^*
1	200—740	0,28	50	30—150	0,09	25	125—700	0,29	20	0—280	0,05
30	500—740	0,20	100	30—150	0,05	80	75—250	0,52	60	0—280	0,13
150	460—740	0,32	200	30—150	0,14	160	50—350	0,75	100	0—280	0,18
200	480—740	0,25	400	30—150	0,03	240	125—300	0,27	140	0—280	0,17
250	500—740	0,30	500	30—150	0,26	350	125—500	1,02	180	0—280	0,16
300	440—740	0,47	600	30—150	0,13	500	200—500	0,56	220	0—280	0,39
400	560—740	0,24	700	30—150	0,30						

CO			Ar			95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5\% \text{H}_2\text{O}$			NH_3		
$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Δ^*	$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Δ^*	$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Δ^*	$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Δ^*
50	0—150	0,26	50	0—150	0,11	80	300—360	0,21	60	150—300	0,48
200	0—150	0,37	400	0—150	0,35	140	310—360	0,49	200	175—300	2,64
1000	0—150	0,15	1000	0—150	0,30	200	260—360	0,49			
3000	0—150	0,59	2000	0—150	0,36						

* Средняя погрешность, % (для H_2O экспериментальные данные заимствованы из справочника [4], для остальных газов — из [5]).

Определив ранее изложенными методами (см. раздел 1) коэффициенты A и B , окончательно получаем

$$0,009256 = (C_P - 0,384) \cos(-59^\circ 26' 30'' - \lg \lg T). \quad (\text{XII},36)$$

Результаты расчета по этому уравнению приведены в табл. 73.

Подобным образом можно убедиться, что для CO_2 при $P = 25 \text{ кг/см}^2$ температурная зависимость удельной теплоемкости описывается уравнением (XII,33), в котором $C = 0,086$.

С помощью уравнения (XII,33) были найдены значения C_P многих газов при разных температурах и давлениях. Результаты расчета приведены в табл. 74.

5

При вычислениях с помощью методов сравнительного расчета в полярных координатах можно воспользоваться закономерным изменением коэффициентов уравнений.

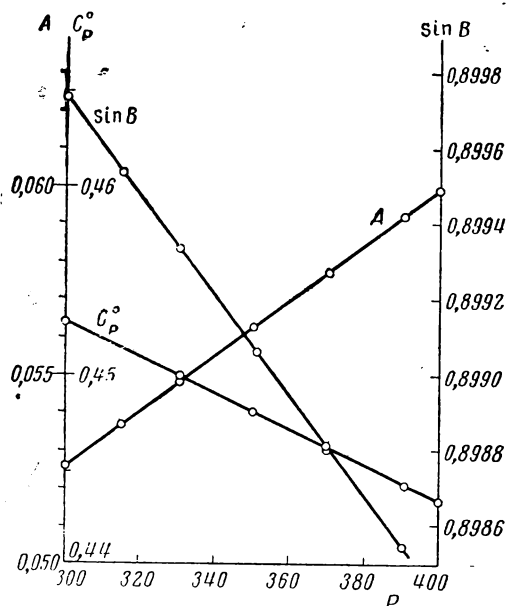


Рис. 283. Зависимость значений коэффициентов уравнения (XII,33) от давления P (кг/см²) для водяного пара

Так, в случае гомологических рядов углеводородов константы уравнения (XII,22) можно выразить соотношениями

$$\lg A = \alpha_1 + \beta_1 \lg n \quad (\text{XII},37)$$

и

$$\sin^{-1} B = \alpha_2 + B_2 \lg n, \quad (\text{XII},38)$$

где n — число атомов углерода.

В случае (XII,33) можно воспользоваться зависимостью изменений коэффициентов A , B и C с давлением. Так, для водяного пара в интервале давлений от 300 до 370 кг/см² можно воспользоваться уравнениями

$$A = 3,623 \cdot 10^{-3} + 7,467 \cdot 10^{-6} P, \quad (\text{XII},39)$$

$$\sin B = -0,90383 + 1,355 \cdot 10^{-5} P \quad (\text{XII},40)$$

и

$$C = 0,4859 - 1,067 \cdot 10^{-4} P. \quad (\text{XII},41)$$

Их точность иллюстрируется рис. 283. Экстраполяция по этим уравнениям до $P = 400 \text{ кг/см}^2$ приводит к вполне удовлетворительным результатам (см. табл. 75).

Сопоставление опытных и вычисленных значений удельной теплоемкости C_P
(ккал/кг·град) водяного пара при различных температурах [3]

$t, ^\circ\text{C}$	$P=390 \text{ кг/см}^2$			$P=400 \text{ кг/см}^2$		
	C_P		$\Delta, \%$	C_P		$\Delta, \%$
	по [4]	вычислено *		по [4]	вычислено *	
520	1,171	1,191	—1,7	1,201	1,230	—2,4
580	0,908	0,913	—0,6	0,921	0,930	—0,4
640	0,790	0,793	—0,4	0,799	0,803	—0,5
700	0,725	0,726	—0,2	0,731	0,733	—0,3
740	0,697	0,696	+0,1	0,702	0,701	+0,1

* Экстраполяция на основании уравнений (XII,39), (XII,40) и (XII,41).

Аналогичные расчеты были проведены для воздуха и других газов и также дали удовлетворительные результаты.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуан-юе. Ж. физ. химии, **37**, 2351 (1963).
2. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Теплоты испарения индивидуальных углеводородов.— В кн.: Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1960, гл. VI.
3. М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуан-юе. Ж. физ. химии, **37**, 2577 (1963).
4. ВТИ. Таблицы термодинамических свойств воды и водного пара. М., Госэнергоиздат, 1958.
5. Теплофизические свойства веществ. Под ред. Н. Б. Варгафтика. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1

Описывая методы сравнительного расчета и иллюстрируя их различными примерами, мы ставили перед собой задачу показать продуктивность их применения и не преследовали цель дать исчерпывающий обзор тех многочисленных формул, которые были описаны или могут быть рекомендованы в качестве примеров того или иного метода сравнительного расчета.

Каждый читатель при желании легко может увеличить число примеров, тем более, что он будет располагать новыми данными, опубликованными после выхода настоящей монографии. А ведь почти в каждом номере основных химических журналов можно найти материал, или отвечающий частному примеру одного из методов сравнительного расчета, или дающий возможность подтвердить новыми данными ту или иную линейную закономерность, или же позволяющий предсказать с помощью сравнительного вычисления свойства неизученных веществ.

Конечно, рассмотренные закономерности не равноценны. Одни из них очень точны, другие дают лишь первое приближение. Одни имеют весьма общий характер, охватывая обширный экспериментальный материал, применение других весьма ограничено. Одни легко обосновываются (и в процессе обоснования вырисовывается степень их надежности и общности), другие являются чисто эмпирическими.

Конечно, любое из многочисленных уравнений, которые можно рассматривать как пример одного из шести методов сравнительного расчета, должно быть предметом специального изучения. Ведь в общем случае трудно заранее судить о результатах его применения: они зависят и от объектов, и от свойств, и от условий сопоставления. Это изучение даст возможность установить точность данного соотношения и границы его применения, что, в свою очередь, позволит ставить и решать другие задачи. Возможно, данная зависимость окажется столь самоочевидной или столь неточной, что возвращаться к ней будет нецелесообразным; возможно, она окажется столь надежной, что ее следует рекомендовать и в других случаях; возможно, что обнаружится связь установленной закономерности с другими; может быть, она послужит источником новых зависимостей и теоретических обобщений.

Обнаружив линейную зависимость, исследователь задумается над тем, почему она существует, взглянет иными глазами как на полученные им результаты, так и на методы сравнительного расчета. Может быть, он увидит в обнаруженной им закономерности лишь проявление универсальности разложения в ряд Тейлора (см., например, [65а] и [71]), возможно, проявление аддитивности свойств или закономерного откло-

нения от нее, может быть, он вскроет физические основы линейности. Может быть, обращение к методам сравнительного расчета даст ему возможность выявить структуру изучаемых объектов, обнаружить ускользнувшее ранее от его внимания химическое взаимодействие. Пусть это будет даже только приемом, позволившим исследователю рассчитать неизвестную или труднодоступную величину, согласовать различные величины и оценить их погрешность, или же получить для различных свойств и явлений результаты в тех случаях, когда теоретические зависимости неизвестны, или же когда математический анализ сложен или мало разработан.

Кроме того, использование методов сравнительного расчета позволяет во многих случаях так организовать эксперимент, чтобы, определив по возможности с высокой точностью лишь опорные величины, можно было бы найти остальные расчетным путем.

Хотя в последние годы методы сравнительного расчета довольно широко используются, все же до сих пор их применяют немногие исследователи и то для единичных свойств. Здесь стоит отметить, что большинство статей, особенно по органической химии, содержит лишь опытный материал; во многих работах авторы ограничиваются качественной констатацией (больше — меньше) полученных результатов; в сравнительно небольшом числе публикаций даны физические мотивировки результатов исследования. Так, например, можно встретить указания на то, что температура дегидратации данного вещества меньше, чем другого, подобного ему, так как первое содержит ион большего размера, или, например, утверждение, что теплота гидратации меньше, так как меньше энергия водородной связи, или констатируется уменьшение температуры плавления как результат увеличения степени ковалентности связи, или обсуждается влияние поляризуемости и т. д. и т. п. Методы сравнительного расчета во многих этих и подобных им случаях позволили бы придать установленным закономерностям полуколичественный, а зачастую и количественный характер.

Для иллюстрации продуктивности применения методов сравнительного расчета приведем следующее высказывание: «За последнее время в области зависимости реакционной способности органических соединений от их строения и от свойств растворителя открыт ряд количественных закономерностей. Аналогичные количественные соотношения существуют также и между некоторыми физическими параметрами, с одной стороны, и строением или свойствами растворителя, — с другой. Эти закономерности не являются только разрозненными чисто эмпирическими зависимостями. Они образуют некий комплекс, настолько единый, что не лишено смысла дискутировать вопрос: не имеем ли мы здесь дело с фундаментом весьма общей количественной теории в данной области» [1]. В связи с этим В. А. Пальм напоминает об идее, высказанной в Докладе Комиссии ОХН АН СССР [2]: «Проблема реакционной способности должна быть поставлена как проблема количественного изучения химических превращений в различных системах... Под этим углом зрения весь огромный экспериментальный материал органической химии, относящийся к проблеме реакционной способности, должен быть подвергнут критическому рассмотрению и тщательному анализу».

Заканчивает свой обзор Пальм словами: «... мы имеем дело с достаточно общими, хотя, возможно, и приближенными закономерностями природы, которые могут рассматриваться в качестве основы для построения весьма универсальной количественной теории реакционной способности органических соединений. При этом существенно отметить, что в этой теории использован ряд известных качественных представлений о строении и реакционной способности последних. Благодаря этому в большинстве случаев различным постоянным в корреляционных уравнениях может

быть присвоен конкретный физический смысл. Поэтому правило л. с. э.¹ и принцип аддитивности являются не только средством для практических расчетов, но также и весьма полезным орудием при исследовании проблем детального строения органических соединений и механизмов реакций».

По этому же поводу М. И. Кабачник пишет: «Вопрос о зависимости реакционной способности соединений от их строения является центральным теоретическим вопросом химии. Современный этап исследования этого вопроса характеризуется тенденцией к установлению количественной связи между строением реагирующих молекул и константами скорости их реакций или константами химических равновесий, в которых они участвуют. В общем виде эта задача является столь сложной, что мало оснований ожидать ее решения в обозримом будущем. Вместе с тем частные закономерности оказываются вполне доступными...»

Возможности применения уравнения Гамметта далеко не исчерпаны. Особенно велико его принципиальное значение: химик-органик получил возможность выражать числом влияние структуры фрагментов молекулы на ее реакционную способность..., вычислить скорость реакции, исходя из строения.

Доложенный ряд явлений — начало большого пути, по которому, как нам кажется, пойдет развитие вопроса о реакционной способности органических соединений. Это — путь количественных сопоставлений и расчетов. На этом пути, несомненно, удастся поднять теоретическую вооруженность химика-синтетика, усилить его предвидение и облегчить решение многочисленных задач, вызванных перед нами жизнью... Это путь увлечения и надежд» [56].

А ведь здесь речь идет в сущности о немногих линейных закономерностях, представляющих частные примеры только первого и второго методов сравнительного расчета и только в применении к взаимодействию органических веществ. Какие же возможности открывает вся система методов сравнительного расчета в применении ко всему многообразию веществ и процессов органической и неорганической химии!

К сказанному можно было бы добавить многое, но ограничимся еще одним высказыванием, относящимся к одному варианту полуэмпирического метода расчета межатомных расстояний в многоядерных ароматических соединениях: этот метод «... позволит получить очень просто и с относительно хорошей точностью данные об очень сложных молекулах, изучение которых было бы невозможно ни одним другим методом, а будучи применен для изучения молекул средней сложности, дает через пять минут информацию более надежную, чем та, которую дал бы метод мезометрии после трехмесячных вычислений» [3].

Методы сравнительного расчета целесообразно ввести и в курс обучения химиков. Первые шаги в этом направлении уже сделаны, что видно по появлению несколько лет назад учебного пособия, в котором описаны различные зависимости, являющиеся частными, но практически весьма важными случаями четвертого и пятого методов сравнительного расчета [57]. В этой книге содержится и много полезных примеров вычислений.

Методы сравнительного расчета могут найти применение и в других областях науки, например в геохимии. Так, закономерности в распределении редкоземельных элементов в различных минералах [58—69] можно рассматривать как пример одного из этих методов. Подобные закономерности позволяют решить различные задачи, возникающие, например, при изучении редкометальной минерализации щелочных пород [66].

¹ Правило линейной зависимости между изменениями свободной энергии (изобарного потенциала) (*М. К.*).

За последние годы были найдены значения многих свойств неизученных веществ. Некоторые из них были ранее предсказаны с помощью методов сравнительного расчета. В табл. 76—78 приведено три примера сопоставления предсказанных значений с результатами недавно

Т а б л и ц а 76

Сопоставление опытных значений теплоты парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ (ккал/моль) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ с вычисленными при помощи четвертого метода сравнительного расчета по уравнению (IV,52)

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пар}}$		Δ		$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пар}}$		Δ	
	по [4]	вычислено	ккал/моль	%		по [4]	вычислено	ккал/моль	%
40	12,02	11,12	0,90	+7,5	190	8,38	8,45	0,07	—0,8
70	11,51	10,88	0,63	+5,5	220	7,41	7,37	0,04	+0,5
100	10,87	10,50	0,37	+3,4	250	6,23	5,88	0,35	+0,6
130	10,12	9,98	0,14	+1,4	280	3,33	3,2	0,13	+4,0
160	9,27	9,30	0,03	—0,3					
								$\Delta_{\text{ср}}$	0,30 2,7

опубликованных работ. Как видно из этих таблиц, совпадение вполне удовлетворительное, что еще раз подтверждает практическую ценность методов сравнительного расчета.

Оценивая точность применения методов сравнительного расчета, следует учитывать и влияние достоверности исходных данных. Надо не только выбирать наиболее надежные величины, но по возможности весь экспериментальный материал заимствовать из одной и той же работы или сводки, тем более, если в последней он приведен в единую систему.

Следует также иметь в виду, что сопоставление значений свойств, найденных разными методами, может привести к значительным расхождениям между опытными данными и результатами вычисления. Так, применение первого метода сравнительного расчета [в виде уравнения (I,63)] для определения относительных констант диссоциации кислот может привести к не очень точным результатам, если пользоваться одновременно данными, найденными как индикаторным методом, так и методом ЭДС (о причинах этой неточности см. [70]).

Т а б л и ц а 77

Сопоставление значений стандартных изобарных потенциалов ΔZ_{298}° (ккал/моль) некоторых веществ, рекомендуемых различными исследователями с вычисленными при помощи второго метода сравнительного расчета по уравнению (IX,20)

Вещество	ΔZ_{298}°		$\Delta_{\text{лит. — вычисл.}}$
	по лит. данным	вычислено	
BaS, к	—110,4 [6]	—111,1 [5]	—0,7
BaSeO ₄ , к	—249,1 [7]	—253,7 [8]	—4,6
CeO ₂ , к	—245,1 [9]	—246,9 [8]	—1,8
	—245,0 [10]		—1,9
ErCl ₃ , к	—211,4 [11]	—211,4 [5]	0,0
FeBr ₃ , к	—58,9 [12]	—58,4 [8]	+0,5
GdCl ₃ , к	—222,5 [11]	—224,4 [5]	+1,1

Таблица 77 (продолжение)

Вещество	ΔZ_{298}°		$\Delta_{\text{лит.}} - \text{вычисл.}$
	по лит. данным	вычислено	
Gd ₂ O ₃ , к	—413,4 [10]	—414,1 [8]	—0,7
GeO ₂ , к	—119,7 [13]	—116,0 [8]	+3,7
HReO ₄	—157,0 [14]	—156,1 [8]	+0,9
In ₂ S ₃ , к	—101 [15]	—100,1 [5]	—0,9
IrS ₂ , к	—31,5 [16]	—29,4 [8]	+2,1
Ir ₂ S ₃ , к	—52,7 [16]	—50,0 [8]	+2,7
KReO ₄ , к	—238,5 [17]	—240,5 [5]	—2,0
K ₂ CrO ₄ , к	—307,35 [18]	—307,1 [8]	+0,3
K ₂ Cr ₂ O ₇ , к	—445,6 [18]	—446,2 [8]	—0,6
K ₃ Fe(CN) ₆ , к	—12,4 [19]	—12,6 [5]	—0,2
LaCl ₃ ·7H ₂ O, к	—645,0 [11]	—646,7 [5]	—1,7
La ₂ O ₃ , к	—407,6 [10]	—408,7 [8]	—2,1
LiN ₃ , к	18,5 [20]	16,6 [5]	—1,9
NH ₄ NO ₃ , к	—43,86 [21]	—43,7 [8]	+0,2
NaAlO ₂ , к	—255,6 [22]	—257,8 [5]	—2,2
Na ₂ B ₄ O ₇ , к	—739,7 [23]	—742,5 ^{1*}	—2,8
Na ₂ S, к	—84,8 [24]	—88,1 [8]	—3,3
NbN, к	—50,0 [25]	—50,6 [5]	—0,6
Nb ₂ O ₅ , к	—422,9 [26]	—422,1 [5]	+0,8
	—424,9 [27]		+2,8
Nd ₂ O ₃ , к	—411,2 [10]	—412,3 [8]	—1,1
NiS, α, к	—19,08 [28]	—18,2 [8]	+0,9
PbSeO ₄ , к	—120,5 [7]	—123,8 [8]	—3,3
PrCl ₃ , к	—234,5 [11]	—235,2 ^{2*}	—0,7
PrCl ₃ ·6H ₂ O, к	—588,2 [11]	—589,1 [5]	—0,9
PrCl ₃ ·7H ₂ O, к	—645,4 [11]	—646,0 [5]	—0,6
Pr ₂ O ₃ , к	—415,6 [10]	—416,4 ^{3*}	—0,8
	—412,6 [31]		—3,8
Pr ₆ O ₁₁ , к	—1282 [31]	—1318 [8]	—36
		—1301 ^{4*}	—19
PtS ₂ , к	—24,0 [16]	—27,3 [8]	—3,3
	—41,5 [33]	—43,5 [8]	—2,0
ReS ₂ , к	—255,0 [14]	—251,2 [8]	+3,8
Re ₂ O ₇ , к	19,13 [34]	21,0 [8]	+1,9
S ₂ , г	37,08 [34]	33,3 [8]	+3,8
Sb ₄ , г	—244,71 [35]	—244,7 [5]	0,0
SrSeO ₄ , к	—38,1 [26]	—37,4 [5]	+0,7
TaC, к	—53,2 [25]	—53,7 [5]	—0,5
TaN, к	—110,2 [36]	—109,1 [5]	+1,1
TcO ₃ , к	—224,1 [36]	—219,8 [8]	+4,3
Tc ₂ O ₇ , к	—551,2 [37]	—548,9 [8]	—2,3
Ti(SO ₄) ₂ , к	—64,4 [38]	—68,4 [5]	—4,0
TiCl ₂ , г	—75,4 [39]		+7,0
	—71,8 [40]		+3,4
	—112,6 [39]	—112,5 ^{5*}	+0,1
TiCl ₂ , к	—112,2 [40]		—0,3

^{1*} Вычислено по значению $\Delta H_{298}^{\circ} = -786,4$ [23].

^{2*} Вычислено по значению $\Delta H_{298}^{\circ} = -252,1$ [11].

^{3*} Вычислено по значению $\Delta H_{298}^{\circ} = -436,3$, являющемуся средним из —435,8 [29] и —436,8 [30].

^{4*} Вычислено по значению $\Delta H_{298}^{\circ} = -1374$ [32].

^{5*} Вычислено по значению $\Delta H_{298}^{\circ} = -123,3$, являющемуся средним из —123,5 [39] и —123,0 [40].

Т а б л и ц а 77 (окончание)

Вещество	ΔZ_{298}°		$\Delta_{\text{лит. — вычисл.}}$
	по лит. данным	вычислено	
TiCl ₃ , г	—125,1 [38]	—125,0 [5]	+0,1
	—126,2 [39]		+1,2
	—127,3 [40]		+2,3
TiCl ₃ , к	—156,3 [39]	—155,0 [5]	+1,3
	—155,95 [40]		+1,0
TiCl ₄ , г	—171,5 [38]	—170,4 [5]	+1,5
	—174,2 [39]		+3,8
	—173,35 [40]		+3,0
TiN ₃ , к	70,97 [20]	69,0 [5]	—2,0
UOBr ₂ , к	—236,4 [41]	—238,3 [5]	—1,9
UOCl ₂ , к	—244,8 [41]	—243,7 [5]	+1,1
Y, г	92,497 [34]	93,1 [8]	—0,6
YCl ₃ , к	—215,2 [11]	—215,0 [5]	+0,2
YCl ₃ ·6H ₂ O, к	—581,1 [42]	—571,7 [5]	+9,4
Yb ₂ O ₃ , к	—413,2 [44]	—411,1 [43]	+2,1
ZrBr ₄ , к	—172,5 [47]	—184,3 [45]	—11,8
ZrC, к	—38,9 [00]	—43,9 [45]	—5,0
ZrCl ₄ , к	—213,4 [47]	—211,1 [8]	+2,3
ZrF ₄ , к	—432,6 [47]	—433,4**	—0,8
ZrJ ₄ , к	—116,0 [47]	—116,07*	+0,6

** Вычислено по значению $\Delta H_{298}^{\circ} = -456,8$ [47].

* Вычислено по значению $\Delta H_{298}^{\circ} = -115,9$ [47].

Т а б л и ц а 78

Сопоставление значений стандартных теплот образования ΔH_{298}° (ккал/моль) некоторых веществ, рекомендуемых различными исследователями, с вычисленными при помощи второго метода сравнительного расчета по уравнению (IX,20)

Вещество	$-\Delta H_{298}^{\circ}$		$\Delta_{\text{лит. — выч.}}$	Вещество	$-\Delta H_{298}^{\circ}$		$\Delta_{\text{лит. — выч.}}$
	по лит. данным	вычислено			по лит. данным	вычислено	
Ag ₂ CrO ₄	172,37 [47]	168,6	+3,8	K ₂ CrO ₄	332,8 [49]	331,1	+1,7
AgJO ₃	41,6 [48]	39,8	+1,8	K ₂ Cr ₂ O ₇	488,3 [49]	485,3	+3,0
Ba(JO ₃) ₂	249,5 [48]	242,5	+7,0	Pb(COO) ₂	206,2 [51]	208,3	—2,1
BaSeO ₄	279,2 [7]	271,2	+8,0	TlJO ₃	65,7 [48]	65	+0,7
Cd(COO) ₂	217,4 [49]	217,5	—0,1				

3

Только что опубликованы работы [71, 72], посвященные общему подходу к нахождению закономерностей в свойствах химических соединений. В одной из них [71] установлено соотношение, связанное с первым и вторым методами сравнительного расчета; в другой [72] на основании формального анализа авторы приходят к выводу, что полный набор случаев исчерпывается шестью сопоставлениями, соответствующими

шести методам сравнительного расчета. Они отмечают, что одновременное использование поисковых алгоритмов и конкретных программ на их основе совместно с алгоритмами, реализующими сравнительно-расчетные методы, позволит значительно расширить возможности электронных вычислительных и информационных машин для накопления и обработки литературных данных по химии.

В заключение напомним, что при работе над созданием и развитием периодической системы элементов Д. И. Менделеев широко пользовался сравнительным методом изучения. Он писал: «Надежный путь сравнительного изучения, которого я старался держаться, скорее приведет к той цели, которую стремятся достичь химики» [52]. «... Многие химические выводы приобретают новый смысл и значение, замечается правильность там, где без того они ускользнули бы от внимания» [53] (см. также [54, 55]).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пальм. Усп. химии, 30, 1069 (1961).
2. Состояние теории химического строения в органической химии. Докл. Комиссии ОХН АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1954.
3. C. Vroelant, R. Dandel. Bul. Soc. chim. France, 16, 217 (1949).
4. L. W. Shemilt, R. W. Esplen, E. Singh Mann. Canad. J. Chem. Eng., 37, 192 (1959).
5. М. Х. Карапетьянц. Докт. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957.
6. R. V. Culver, C. J. Hamdorf. J. Appl. Chem., 5, 383 (1955).
7. Н. М. Селиванова, А. Ф. Капустинский, Г. А. Зубова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 187.
8. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 20, 10 (1955).
9. Ф. А. Кузнецов, В. И. Белый, Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов. Докл. АН СССР, 139, 1405 (1961).
10. E. F. Westrum, F. Grönvold. В кн.: Thermodynamics of nuclear materials. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1962, p. 3.
11. F. H. Spedding, J. P. Flynn. J. Am. Chem. Soc., 76, 1474 (1954).
12. R. O. MacLaren, N. W. Gregory. J. Phys. Chem., 59, 77, 184 (1955).
13. T. Yokokawa, M. Koizumi, M. Shimoji, K. Niwa. J. Am. Chem. Soc., 79, 3365 (1957).
14. R. H. Busey. J. Am. Chem. Soc., 78, 3263 (1956).
15. H. Hahn, F. Burrow. Angew. Chem., 68, 382 (1956).
16. E. F. Westrum, H. G. Carlson, F. Grönvold, A. Kjekshus. J. Phys. Chem., 35, 1670 (1961).
17. J. W. Cobble, G. D. Oliver, W. T. Smith. J. Am. Chem. Soc., 75, 5786 (1953).
18. М. М. Попов, В. П. Колесов. Ж. общ. химии, 26, 2385 (1956).
19. C. C. Stephenson, J. C. Morrow. J. Am. Chem. Soc., 78, 275 (1956).
20. P. Gray, T. C. Waddington. Proc. Roy. Soc., A235, 106 (1956).
21. C. C. Stephenson, D. R. Bentz, D. A. Stevenson. J. Am. Chem. Soc., 77, 2161 (1955).
22. J. P. Coughlin. J. Am. Chem. Soc., 79, 2397 (1957).
23. E. F. Westrum, G. Grenier. J. Am. Chem. Soc., 79, 1799 (1957).
24. E. Uusitalo. Suomen Kem., 31, B228 (1958).
25. A. D. Mah, N. L. Gellert. J. Am. Chem. Soc., 78, 3261 (1956).
26. G. L. Humphrey. J. Am. Chem. Soc., 76, 978 (1954).
27. В. И. Лаврентьев, Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина. Докл. АН СССР, 136, 1372 (1961).
28. Н. П. Жук. Ж. физ. химии, 28, 1523 (1954).
29. C. T. Stubblefield, H. Eick, L. Eyring. J. Am. Chem. Soc., 78, 3018 (1956).
30. L. Eyring, H. R. Lohr, B. B. Cunningham. J. Am. Chem. Soc., 74, 1186 (1952).
31. D. White, P. N. Walsh, H. W. Goldstein, D. F. Dever. J. Phys. Chem., 65, 1404 (1961).
32. J. P. Coughlin. Heat and free energies of formation of inorganic oxides. Contribution to the data on theoretical metallurgy. XII. Washington, 1952, Bur. Mines, Bull. 542.
33. J. E. McDonald, J. W. Cobble. J. Phys. Chem., 66, 791 (1962).
34. D. R. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the elements. Advances in Chemistry. Ser. N 18. Washington, 1956.

35. Н. М. Селиванова, Г. А. Зубова. Ж. физ. химии, 33, 141 (1959).
36. W. T. Smith, J. W. Cobble, G. E. Boyd. J. Am. Chem. Soc., 75, 5777 (1953).
37. S. W. Mayer, B. B. Owens, T. H. Rutherford, R. B. Serrins. J. Phys. Chem., 64, 911 (1960).
38. O. Kubaschewski, H. Villa, W. A. Dench. Trans. Faraday Soc., 52, 214 (1956).
39. F. D. Rossini, P. A. Cowie, F. O. Ellison, C. C. Brown. Properties of titanium compounds and related substances (with Appendix by W. C. Arsem). ONR Report ACR-17. Washington, Oct., 1956.
40. K. K. Kelley, A. D. Mah. Metallurgical thermochemistry of titanium. Bur. Mines Report of Investigation 5490. U. S. Dep. of Interior. Washington, 1959.
41. E. Greenberg, E. F. Westrum. J. Am. Chem. Soc., 78, 5144 (1956).
42. W. D. Good, D. W. Scott, J. L. Lacina, J. P. McCullough. J. Phys. Chem., 63, 1139 (1959).
43. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 34, 1961.
44. A. G. Turnbull. J. Phys. Chem., 65, 1652 (1961).
45. М. Х. Карапетьянц. Ж. физ. химии, 28, 353 (1954).
46. B. D. Pollock. J. Phys. Chem., 65, 731 (1961).
47. Куан Ран. J. Chinese Soc. (Taiwan), Ser. II, 1, 16, 26 (1954); C. A., 49, 7419g.
48. J. H. Stern, R. Parker, L. S. Peak, W. V. Volland. J. Chem. Eng. Data, 8, 40 (1963).
49. А. Ф. Капустинский, К. К. Самплавская. Ж. неорг. химии, 6, 2241 (1961).
50. L. G. Hepler. J. Am. Chem. Soc., 80, 6181 (1958).
51. А. Ф. Капустинский, И. И. Стрелков, В. Е. Ганенко, А. В. Алапина, М. С. Стаханова, Н. М. Селиванова. Ж. физ. химии, 34, 1088 (1960).
52. Д. И. Менделеев. Новые материалы по истории открытия периодического закона. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 51, 58, 67, 81.
53. Д. И. Менделеев. Избранные сочинения. Л., ОНТИ—Химтеорет, т. IV, стр. 269.
54. Д. И. Менделеев. Научный архив, т. I. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 609, 614.
55. Б. М. Кедров. Вопросы философии, 2, 112 (1952).
56. М. И. Кабачник. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды II Казанской конференции. М., 1962, стр. 24.
57. A. Pilař. Lineární závislosti v chemicko-inženýrských výpočtech. Praha, 1957.
58. K. J. Murata, H. J. Rose, M. K. Carron. Geoch. Cosmoch. Acta, 4, 292 (1953).
59. Э. Е. Вайнштейн, А. И. Тугаринов, Н. В. Туранская. Докл. АН СССР, 104, 268 (1955).
60. Э. Е. Вайнштейн, А. И. Тугаринов, Н. В. Туранская. Геохимия, № 2, 36 (1956).
61. K. J. Murata, H. J. Rose, M. K. Carron, J. J. Glass. Geoch. Cosmoch. Acta, 11, 141 (1957).
62. Н. В. Туранская. Канд. диссерт. М., ГЕОХИ АН СССР, 1958.
63. Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский. Геохимия, № 4 (1958).
64. Р. Л. Баринский. Докл. АН СССР, 120, 573 (1958).
65. K. J. Murata, C. V. Dutra, M. Teixeira da Costa, J. J. R. Branco. Geoch. Cosmoch. Acta, 16, 1 (1958).
- 65а. К. Ф. Павлов. Ж. хим. пром., 13, 327 (1936).
66. Л. С. Бородин. Труды Ин-та минерал., геохимии и кристаллохимии редких элементов, 9, 94 (1962).
67. Л. С. Бородин, Р. Л. Баринский. Геохимия, № 4 (1960).
68. Л. С. Бородин. Геохимия, № 6, 506 (1960).
69. Л. С. Бородин. Труды Ин-та минерал., геохимии и кристаллохимии редких элементов, 7, 3 (1961).
70. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак. Ж. физ. химии, 36, 757 (1962).
71. А. Л. Сейфер, Е. А. Смоленский. В сб.: Информационные системы. М., Ин-т научной информации АН СССР, 1964, стр. 107.
72. А. Л. Сейфер, А. А. Зенкин. В сб.: Информационные системы. М., Ин-т научной информации АН СССР, 1964, стр. 65.

- Аддитивность свойств 17, 55, 56, 57, 59, 61, 62, 63, 137, 219, 225, 226, 295, 305, 307, 387
- Активность 219
- Время
разложения 238
релаксации 183
- Вторичная периодичность 52
- Вязкость 19, 105, 140, 339, 367
веществ, отличающихся по изотопному составу 318, 319, 320—322
газов 191
жидкостей 26, 27, 62, 87, 114, 133, 134, 137, 149, 176, 177, 179, 183, 184, 185, 190, 230, 231, 232, 235, 236, 368, 369—376
расплавленных солей 178
спиртов 370, 370
стекол 184, 193, 194, 248, 249, 250
углеводородов 371—374, 373, 375, 376
- Давление
внутреннее 63
газа 177
диссоциации 43, 44, 136, 146, 147, 150
критическое (см. Критическое давление)
приведенное 250, 329—334
при равных значениях теплоемкости 192, 244
сухого насыщенного пара
жидкости 7, 8, 28, 29, 61, 84, 87, 113, 114, 115, 137, 142, 144, 149, 166, 170, 178, 179, 180, 183, 198—199, 231, 233—240, 242, 320, 329—335, 339—363, 367, 369, 370
раствора 145, 181, 182, 190, 361—363, 367
в тройной точке 346, 347
- Деформация (каучука) 177
- Деформируемость ионов 55, 81
- Диамagnetная восприимчивость 28
- Дипольный момент 17, 18, 19, 26, 27, 65, 100, 102, 183, 226
- Диэлектрическая проницаемость 78, 79, 81, 88, 101, 102, 103, 133, 135, 140, 141, 177, 178, 182, 183, 218, 228, 231, 233, 251, 320
- Длина
волны 190, 246
связи 63, 102, 103
- Дроссель-эффект 140, 149, 191
- Закон (см. также Правило, Уравнение, Уравнения)
Гесса 281
Гейгера-Неттола 181
Дебая 163
Кольрауша 57
постоянных разностей 57
- Изобарный потенциал
возгонки металлов 105
восстановления 93
гидратации 93, 218, 219
ионизации 93, 105
комплексобразования 93, 322, 323
образования стандартный 44, 44, 45, 57, 60, 61, 62, 65, 92, 93, 94, 103, 136, 152, 153, 161, 164, 165, 182, 217, 218, 253, 254, 255, 274, 276—282, 279, 283—293, 293—296, 294, 298, 299, 390—392
растворения 182
реакции 44, 60, 61, 68, 93, 101, 145, 161, 165, 274, 388
сольватации 93
сублимации 277, 279
хемосорбции 93
- Износостойкость 228
- Интерполяционные уравнения 7—8
- Ионная сила 323
- Каталитическая активность 101, 136
- Каталитическое действие кислоты 97

* Курсивом выделены страницы, на которых приведены таблицы значений соответствующих величин.

Киреева метод двойного сравнения 168—169
 Когезия 101
Кокса график 240
 Компенсационный эффект 95—96
 Комплекс свойств 26, 27, 179, 221, 335
 Константа (см. также Коэффициент, Постоянная, Число)
 Генри 181, 367
 диссоциации 45, 94, 97, 102, 218, 320, 390
 термической 147
 ионизации 181, 367
 нестойкости 319, 322—327, 327—328
 равновесия 6, 26, 44, 45, 57—58, 59, 60, 93, 94, 97, 100, 101, 105, 113, 115, 137, 146, 147, 150, 153, 161, 181, 183, 190, 201, 218, 323, 369, 370
 распределения 106
 Саудерса 80
 сжатия 90, 101, 208
 скорости реакции 45, 97, 98, 101, 105, 106, 146, 153, 181, 190, 322, 367, 369, 370, 389
 уравнения
 ван-дер-Ваальса: a 19, 61, 79, 113, 182, b 61, 79, 113
 Гамметта 98, 99, 100, 105, 106, 317
 устойчивости 93, 94
 фазового равновесия 181, 367
 химическая 137
 Концентрация 81, 182, 183, 185, 234, 247, 248, 361, 362
 молекулярная 101
 при минимальной электропроводности 103
Коши теорема 201
 Коэффициент (см. также Константа, Постоянная, Число)
 активности 103, 134, 141, 177, 178, 182, 183, 190
 влияния 93, 102
 диффузии 19, 79, 176, 179, 319, 367
 полимеризации 54
 применимости уравнения 346—348
 разделения изотопов 314
 распределения 34, 35, 314, 315
 расширения 18, 19, 105, 136, 140, 176, 177
 сжимаемости 19, 63, 79, 140
 силовой 92
 температурный
 давления пара 30, 31, 32, 56
 поверхностного натяжения 56
 теплоты парообразования (см. Теплота парообразования)
 ширины запрещенной зоны 102
 эдс 296

теплопроводности (см. также Теплопроводность) 19, 57, 134, 141, 179, 180, 190, 231, 232, 251

эвтектического взаимодействия 89

экстракции 94, 182

электропроводности 80

$$\frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial P} \right)_T \quad 79$$

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_\pi \quad 87$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_{\text{н. т.к.}} \quad 30, 31, 32, 86, 108, 110$$

Критические

давление 5, 30, 32, 33, 34, 55, 82, 83, 84, 85, 86, 109, 151, 152, 345, 346, 349

объем 33, 33, 61, 86, 113

параметры 108, 137

плотность 33, 34, 105

температура 5, 11, 30, 31, 32, 33, 34, 55, 63, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 89, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 114, 116, 150, 164, 166, 184, 185, 316, 349

растворения 88, 89, 314

точка 167, 168, 320, 344

Легучесть 144, 190

Лиотропные свойства 91, 228

Магнитные

восприимчивость 8, 19, 101

резонанс 26, 91, 100

Межядерные расстояния (см. Расстояния межатомные)

Метод

двойного сравнения 168—169

комбинированного расчета 339—376

интерполяция по параметрам 339

экстраполяция по
 параметрам 339—351
 веществам 351—367
 свойствам 367—369

мезомерии 389

обратного вычисления 342, 349, 351

Татевского 8, 64

Методы сравнительного расчета 3, 9, 387—393

первый 10—68, 117—118, 195, 196—197, 203—226, 260—274, 306—307, 313—317, 322—328, 329—336, 357, 374, 376, 389, 392
 второй 76—119, 195, 226—230, 261, 274—299, 367, 389, 391, 392

третий 133—138, 195, 230—235, 251, 299—308, 359

четвертый 139—170, 195, 197—201, 235—242, 250, 313, 318—322, 330—331, 332, 357, 389, 390

пятый 175—186, 195, 367, 389

- шестой 189—194, 195, 242—250
 вещества, находящиеся в соответствен-
 ных состояниях 329—335
 вещества, отличающиеся по изотопно-
 му составу 312—322
 взаимосвязь между ними 161, 164, 165,
 235, 236, 250—255, 330—334, 357
 в полярных координатах 378—386
 комплексные соединения 298, 322—328
 немонотонно изменяющиеся свойства
 45—55, 237, 238
 несколько сопоставлений 203—255, 299,
 321, 324, 325, 326, 330; 331, 332, 333,
 345, 349, 350
 об обосновании 60—68, 112—116, 161—
 168, 182—186, 195—202
 отклонение первых членов ряда 14, 19, 23,
 205, 206, 207, 208, 209, 211, 213, 215,
 216, 219, 220, 228, 231, 232, 233, 234,
 236, 238, 251, 261, 267, 268, 269, 300,
 305, 312, 326, 337
 предельные случаи ($A = 1$ или $B = 0$)
 56—60, 104—107, 150—161, 182, 313,
 317, 319, 323
 растворы 26—28, 81—82, 134—135, 141—
 142, 177—178, 190, 193—194
 сочетание 117—119, 261, 306—308, 357
 фазовые превращения
 чистые вещества 28—34, 82—88, 134,
 142—144, 178—181, 198—199, 315
 растворы 35, 88—89, 136, 144—145,
 181—190, 200
 химические процессы 35—45, 89—104,
 136—137, 145—148, 181—182, 190, 201
 чистые вещества 15—26, 77—81, 133—
 135, 140—141, 175—177, 190, 191—193
 макросвойства 15—19, 77—80, 133—
 134, 199—200
 микросвойства 19—26, 80—81, 134—135
 Микротвердость 103
 Модуль расширения 62
 Молекулярный вес 62, 115, 137, 230, 346,
 347, 352
 Объем 317, 326
 аддитивность 57, 208
 отклонение 219, 221
 атомный 63, 79, 87, 101, 102, 105, 140
 в точке
 кипения 87
 плавления 106, 112
 газа 177
 смеси 190
 изменение при
 активации 101
 кипении 7, 84
 образовании осадков 88
 плавлении 84, 87
 реакции 66, 101, 137, 153, 218, 238
 сжатия 134, 130
 ионов 57
 кажущийся 28, 134
 мольный 8, 15, 16, 57, 61, 62, 63, 189,
 191
 жидкости в точке плавления 105, 106
 кристаллов в точке плавления 105,
 106
 при абсолютном нуле 206—208, 225
 парциальный 53, 54
 при абсолютном нуле 105
 свободного пространства 179
 сорбционных пор 101
 удельный
 жидкости 175, 176
 растворов 177, 178
 удерживания (в хроматографии) 88
 Однотипные
 вещества 148, 152, 168
 реакции 94, 146, 148, 152, 153, 161, 168,
 182, 201
 Оптическая плотность 27, 101, 189, 190
 Параметры
 вещества 12, 13, 196, 197, 201, 225, 237,
 239, 352, 353, 361
 растворимости Гильдебрандта 88
 решетки 80, 81
 условий 133, 134, 137, 140, 141, 148,
 150, 161, 170, 175, 183, 185, 189, 191,
 192, 195, 196, 198, 230, 231, 234, 235,
 236, 237, 241, 243, 251, 252
 Парахор 19, 61, 86, 87
 Парциальные величины 53, 54, 101
 pH 26, 27
 Перенапряжение
 адсорбционное 105
 водорода 93, 102, 104
 кислорода 93, 102
 Период элементарной ячейки 19, 80
 Плотность 5, 8, 59, 62, 64, 137, 140, 225,
 в тройной точке 105
 газа 19, 55, 56, 63, 77, 78, 222, 224, 226,
 227
 жидкости 79, 144
 изменение при парообразовании 168,
 184, 185
 кипящей жидкости 179, 180, 184, 318
 критическая 33, 34, 105
 раствора 178
 стекла 81, 82, 83
 сухого насыщенного пара 143, 178, 179,
 180, 184, 185
 твердого вещества 81

- Поверхностное натяжение**
жидкостей 17, 18, 34, 56, 62, 87, 104, 105, 134, 143, 144, 149, 176, 177, 179, 228, 229
зависимость от температуры 134, 144, 149, 177, 184, 185
кристаллических веществ 105, 108
расплавленных солей 19, 206
- Подвижность**
ионов 316, 317
носителей тока 92
- Показатель преломления** 5, 17, 18, 55, 77, 78, 81, 82, 86, 87, 101, 102, 112, 115, 185, 222, 226, 227, 228, 229, 319
зависимость от
длины волны 190, 246, 317, 319
температуры 133, 140, 246
раствора 178
- Поляризация** 55, 57, 92, 101, 213, 219, 271, 323
- Поляризуемость** 14, 19, 28, 112, 115, 206, 226, 314, 388
- Поляризующая сила** 25, 26
- Полярность** 151, 164
заместителей 101
связи 267, 271
- Порядковый номер элемента** 11, 13, 105, 118
- Постоянная** (см. также Константа, Коэффициент, Число)
криоскопическая 45, 229, 230
распада 181
решетки 103, 118
силовая 24, 57, 88, 91, 99—100, 101, 103, 229
- Потенциал**
адсорбционный 93, 97
изобарный (см. Изобарный потенциал)
изохорный 57
иона, эквивалентный 92
понижения 40, 42, 53, 90, 91, 92, 93, 94, 99, 100, 101, 102, 103, 106, 112, 137, 148, 205, 214, 229, 323, 325
нулевого заряда 93
окислительно-восстановительный 94, 105
подушечки 99, 104, 105
появления осколков 42
- Правило** (см. также Закон, Уравнение, Уравнения)
Беркенгейма 67
Гульберга-Гюн 334
Дрозина 67
Дюринга 142, 145, 146, 149, 168, 170, 199, 240, 331, 340, 341, 349, 350—351, 370
- Кобозева** 299
- линейной зависимости между изменениями свободной энергии** (л. с. э.) 388
- Павлевского** 116
- Писаржевского-Вальдена** 66, 183
- термохимической логарифмики Капустинского** 53
- Тромба и Сю** 67
- Трутона** 115, 164, 240, 335
- Предел воспламенения** 59
- Приближенные закономерности** 7
- Приведенные**
давление 250
сухого насыщенного пара 87, 143, 144, 329—333
объем 87
температура 184, 185, 250
кипения 87, 144, 184, 185, 329—333
нормальная 333—335
- Принцип**
аддитивности 8, 56, 61, 62, 389
Бертло 299
соответственных состояний 8, 329, 332
- Произведение растворимости** 93, 113
- Прочность** 107, 108, 176
электрическая 79, 101, 104
- Работа**
выхода электрона 93, 105
кислотной диссоциации 105
парообразования, внешняя 86
против внешнего давления 260
- Равновесие**
кислотноосновное протолитическое 58
таутомерное 58, 99
- Радиус**
атомов 80, 81, 87, 103, 104, 228, 229
эффективный 57
ионов 20, 55, 60, 81, 88, 102, 103, 104, 112, 118, 219, 225, 228, 269, 270, 271, 272, 273, 325, 326, 327
ковалентный 25, 80, 88, 220, 221, 228, 229
- Расстояния**
межатомные 20, 21, 22, 23, 24, 25, 57, 81, 102, 103, 105, 115, 118, 134, 135, 204, 210—213, 212, 220, 221, 225, 226, 319
межионные 105, 214
- Растворимость** 34, 35, 88, 89, 96, 102, 104, 137, 145, 146, 149, 150, 178, 181, 190, 200, 228, 236, 238, 314, 316, 318, 319, 367, 368
- Реакционная способность** 40, 45, 59, 97, 99, 100, 388, 389

Рефракция 8, 16, 17, 18, 19, 19, 61, 63, 80, 81, 82, 87, 101, 106, 116, 214, 225, 318
интерцепт 227

Ряды

изологов 62
сродства 97
сходных веществ 10, 11, 14, 15

Свойства электролитов в бесконечно разбавленных растворах 57, 64, 219

Связь

длина (см. Расстояния межатомные)
кратность 220, 221
межмолекулярная 137
степень ионности 101, 272
степень ковалентности 388
характер 14, 24, 28, 90, 151, 221, 272, 317
электронный заряд 102
энергия (см. Энергия связи)

Сжатие

абсолютное 89
лантанидное 53, 272
при образовании соединений 44, 89, 111

Сжимаемость

адиабатная 79, 316, 318
газов 191
изотермическая 177
растворов 28, 141, 178
элементов 79

Сила кислоты 45, 97, 98, 103

Скорость

звука 61, 79, 114, 133, 140, 141, 179, 185
испарения 84
процесса переноса протона 230
реакции 109, 146, 147, 236, 238, 315
ультразвука 17, 18, 61, 87, 316, 318, 319

Стандартные

вещество 148, 169—170, 235, 240, 250, 340, 341—342, 346, 347, 348, 350, 351, 352, 360, 363
ряд (веществ) 10, 13, 30, 206, 224, 250, 329, 354
состояние 191
электродные потенциалы 90, 92, 93
энтропия (см. Энтропия стандартная)

Степень

дейтерирования 320—322
дисперсности 14, 94, 281
ионности связи 101, 272
ковалентности связи 388
компактности 14, 94, 281
обмена 101
однотипности 148, 161

Структура

жидкостей 164, 183

кристаллов 116, 208, 241
молекул 96, 296, 352, 363, 365
раствора 183
электронных оболочек 217, 218

Татевского метод 8, 64

Твердость 79, 81, 228

Тейлора ряд 387

Текучесть 82, 149, 175, 176, 185

Температура (см. также Точка)

azeотропной смеси 145
дегидратации 43, 44, 388
диссоциации 55, 90, 91
кипения 28, 29, 55, 56, 134, 136, 142, 144, 145, 149, 164, 166, 167, 168, 170, 179, 185, 198, 199, 255, 320, 329, 330, 331, 332, 340, 341, 342, 343—344, 344—367, 380—381
раствора 89
растворителя 89
кристаллизации 170, 349
раствора 136
критическая (см. Критическая температура)
насыщенного раствора 149
начала
гидролиза 43, 44
реакции 90, 93, 104
пересыщенного раствора 149
плавления 134, 135, 137, 319
полиморфного превращения 51, 84, 316, 317
сублимации 170
фазовых превращений 46, 84, 92
характеристическая 25, 26, 163, 242

Температуры при равных значениях
времени разложения 94

вязкости 193
давления диссоциации 43
насыщенного пара 142, 144, 145
константы равновесия 150
поверхностного натяжения 149
скорости реакции 43, 44, 94
степени превращения 97, 104
текучести 149
теплоемкости 149, 152, 163, 193, 241, 242, 245, 262
теплоты парообразования 149

Тепловой эффект (см. также Теплота, Энергия, Энтальпия) 6, 11, 14, 35, 40—41, 66, 90, 93, 95, 96, 100, 105, 109, 111, 115, 144, 152, 153, 161, 165, 166, 182, 183, 200, 226, 253, 260, 274—277, 281, 282, 293, 294—296
зависимость от температуры 299—308

Теплоемкость 11, 68, 77, 79, 92, 149, 199—200
 атомная 86
 газов 61, 133, 149, 191, 209, 210, 235, 241
 жидкостей 62, 84, 87, 104, 105, 108, 110, 185
 зависимость от
 давления 190, 192—193, 243—246, 384—386
 концентрации 177—178
 температуры 133, 140, 149, 161, 163—164, 176, 190, 192—193, 232, 235, 241—242, 243—246, 308, 384—386
 изменение при реакции 101, 152, 153, 161, 164
 кристаллических веществ 11, 140, 149, 163—164, 176
 парциальная мольная 28, 82
 растворов 57, 177—178
 сжатых газов 190, 192—193, 243—246, 383—386, 386
 стандартная 60, 61, 78, 153, 209, 210, 231, 232, 235, 241, 308, 383
 сухого насыщенного пара 84, 104
 удельная 62, 178, 192, 244, 245, 383, 384

Теплопроводность (см. также Коэффициент теплопроводности) 57, 104, 176, 178, 191

Теплота (см. также Тепловой эффект, Энергия, Энтальпия)
 абсорбционного вытеснения 96
 адсорбции 91, 94, 137, 145, 218
 атомизации 92
 выделения газа из жидкости 88
 гидратации 64, 90, 91, 94, 102, 228, 388
 гидролиза 94
 диссоциации 90, 91, 92, 98
 ионного обмена 94
 комплексообразования 94, 95
 образования 6, 35, 38, 54, 57, 62, 63, 68, 89—91, 92, 97, 101, 102, 111, 112, 113, 166, 170, 217, 219, 225, 260, 268, 270, 273
 стандартная 35, 36, 37, 38, 39, 52—53, 58, 58, 61, 65—66, 67, 90, 136, 214—216, 229, 230, 253—255, 260—261, 267, 270, 276, 277, 280—283, 293—296, 297, 298—308, 301, 303, 305, 307, 392
 окклюзии 94
 парообразования 5, 7, 8, 28, 30, 56, 61, 84, 85, 87, 88, 105, 114, 115, 116, 134, 137, 149, 152, 166, 167, 183, 235, 370
 внешняя 62
 в нормальной точке кипения 84, 108,

109, 115, 116, 154—160, 335—336, 368
 внутренние 167, 182
 зависимость от
 температуры 158—160, 170, 184, 185, 318, 380, 381, 390
 давления 142, 143, 150, 151, 151, 152, 154—157, 239
 плавления 45, 51, 82, 83, 116, 228, 229, 237, 239
 полимеризации 53, 54
 разложения 94, 97
 растворения 40, 41, 61, 88, 90, 94, 101, 103, 137, 145, 162, 166, 216, 217, 316, 317
 реакции 38, 40, 41, 53, 54, 60, 89, 90, 91, 93, 137, 166, 182, 225, 226, 274—275
 самодиффузии ионов 95
 сгорания 6, 8, 40, 61, 62, 101, 106, 113, 116
 смачивания 101
 смешения 182
 солевого эффекта 94
 сольватации 45, 91, 93
 сублимации 61, 84, 104, 105, 113, 299
 фазовых превращений 83, 84, 92, 105
 хемосорбции 42, 93
 экстракции 95

Термодинамические свойства ионов 91
 электролитов в неводных растворах 45
 характеристики процессов 93, 97, 315

Термоэлектродвижущая сила 234

Точка (см. также Температура)
 азеотропная 145
 кипения 5, 30, 56, 57, 62, 63, 65, 66, 83, 84, 86, 87, 104, 105, 106, 107, 112, 114, 115, 146, 222, 223, 335, 351, 356, 357, 358, 359, 365, 366
 кристаллизации 344, 345
 критическая 167, 168, 320, 344
 плавления 5, 34, 45—51, 49, 62, 84, 86, 87, 88, 89, 103, 104, 105, 111, 112, 113, 115, 221, 222, 229, 315, 388
 тройная 84, 85, 86, 346, 347
 фазовых превращений 45

Удельные
 вес 15, 16, 146, 147
 вращение 178, 185
 объем 175, 176, 177, 178
 сопротивление 102, 176
 теплоемкость 62, 178, 192, 244, 245, 383, 384
 электропроводность 170, 177, 178, 190, 247, 248

Уравнение (см. также Уравнения, Закон, Правило)
 Абас-заде 180
 Антуана 8, 32, 235, 339, 365, 366, 369
 Аррениуса 95
 Бачинского 176, 182
 Бекетова 89
 Бернштейна 23
 Берроуза 88
 Бильтца 15
 Богдана 179
 Бойля—Мариотта 177
 Борна 218, 261, 262, 263
 Борна — Майера 261, 262, 263
 Брауна 99
 Брёнстеда 58, 97, 98
 Ван Лаара 179
 Вант-Гоффа 201
 Гамметта 98, 99, 100, 106, 107, 389
 Ганча и Карлсона 34
 Герца 179
 Герцога 85
 Голькомба и Брауна 149
 Гопала 113
 Гордона и Отмера 144, 332
 Денбига 180
 Денсли и Карлтона 77
 Джонсона, Чен-юнга и Ти-канга 145, 202, 236, 238
 Дракина 299
 Дэвиса 324
 Зеглина 144
 Зиборака и Ольшевского 89
 Капустинского 261
 Капустинского и Яцимирского 274
 Карапетьянца и Жукова 329
 Карапетьянца и Хожайнова 331
 Карлсона 65
 Карра и Вольцинского 149
 Климана 179
 Коллара и Прозта 89
 Кольрауша 162, 163
 Констэбла 95
 Косгравы и Шнейдера 143
 Коссея 63
 Кубашевского и Эванса 90
 Лазарева и Александрова 177
 Магнуса 323
 Мак Леода 179
 Мамедова 144
 Отмера и Такара 179
 Поляни 96
 Пурмаля 52
 Скотта 200
 Смиттенберга и Мулдера 227
 Сперанского 181
 Сривастава и Варшни 182

Стела 179
 Тарасова 163
 Томсена 177
 Тэта 189
 Фрумкина 98
 Хоппа 38
 Чина 150, 200
 Шао-линга 179
 Шарма 177
 Шварца 59
 Шишюкина 90
 Шульца 143
 Эльянова и Гоникберга 153
 Юнга 178
 Уравнения (см. также Уравнение, Закон, Правило)
 Ахумова 145, 149
 Баландина 90
 Карапетьянца 17, 18, 19, 21, 26, 28, 30, 33, 34, 40, 43, 48, 51, 56, 77, 78, 80, 83, 84, 90, 92, 108, 112, 141, 144, 145, 146, 149, 150, 170, 176, 237, 241, 260, 261, 274
 Карапетьянца и Чэн-Гуанг-юе 352, 354, 356, 357, 359, 360, 361, 363, 367
 Киреева 144, 145, 146, 147, 149, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 171, 182, 199, 201, 236, 238, 240, 340, 341, 350—351, 362, 363, 364
 Клапейрона — Клаузиуса 7, 152, 164, 167, 180, 199
 Комарова 90, 93
 Лагемана и Дунбара 79
 Ли 15—16
 Лотье 35, 90, 143, 149
 Отмера 144, 181, 367
 Отмера и Люли 181, 183, 367
 Отмера и Уайта 181, 367
 Перри и Смита 145, 149, 200
 Першке 178, 185, 186
 Путилова 105
 Хенглейна 87, 144, 145, 149, 171, 199, 320, 340, 341, 345, 351
 Хомутова 217—218
 Усадка металлов 87
 Устойчивость соединений 54, 55, 89, 104
 Функция $\frac{Z_T^\circ - H_T^\circ}{T}$ 133, 140
 ϕ -шкала 235, 248
 Частота колебаний 23, 24, 25, 26, 99, 100, 102, 105, 214, 314, 315, 317, 321, 322
 сдвиг 91, 99, 100, 104
 Число (см. также Константа, Коэффициент, Постоянная)
 волновое 94

гидратации 101
координационное 325
Прандтля 180, 181
Ширина запрещенной зоны 92, 101, 102, 103, 104, 113

Электрическое сопротивление 176, 178, 183
Электродвижущая сила 136, 140, 146, 147
Электронное сродство 91, 105, 112, 261
Электроотрицательность 93, 99, 100, 105, 323, 325
кристаллохимическая 101, 261
Электропроводность 79, 80, 101, 103, 105, 183—184
предельная 26, 27, 57, 66, 142, 162, 163, 316
удельная 170, 177, 178, 190, 247, 248
эквивалентная 134, 141, 142, 162, 247, 248

Энергия (см. также Тепловой эффект, Теплота, Энтальпия)
активации
вязкого течения 114, 115, 176, 184
диффузии 79
разрушения металла 176
самодиффузии металлов 105
химического процесса 42, 59, 80, 95, 96, 97, 101, 102, 104, 106, 109, 111, 315, 316
электропроводности 80, 184
внутренняя 57, 260
водородной связи 388
возбуждения 91, 105
гидратации 92, 112, 226
диссоциации 38, 42, 91, 92, 103, 221, 261
дыркообразования 86
ионизация (см. Потенциал ионизации)
ионной диссоциации 218
кристаллической решетки 40, 53, 91, 92, 101, 102, 103, 104, 105, 111, 112, 115, 214, 218, 226, 260, 261, 262—266, 267, 268, 270—274, 271, 272, 273, 316
локализации 106
образования ионов 218
отталкивания 222
процесса 89
разрыхления 79
растворения 96
связанная 94
связи 42, 91, 92, 102, 103, 104, 105, 111, 218, 314, 316, 317, 319, 324, 387
сolvатации 40, 57, 218
сопряжения 57, 101
электростатическая 218

Энтальпия (см. также Тепловой эффект, Теплота, Энергия) 86, 91, 113, 134, 191, 200, 260
абсорбционного вытеснения 96
гидратации 94, 217
диссоциации 38

зависимость от
концентрации 248
температуры 61, 134, 140, 169, 236, 237, 248, 306
парциальная мольная 190
сolvатации 57
стандартная 61
сублимации 116
фазового превращения 51, 83

Энтропия 17, 68, 77, 79, 144, 199, 200, 221
газов 134, 140, 232
жидкостей 105, 108, 110
зависимость от температуры 92, 133, 134, 140, 199, 232
ионов 26, 27, 82, 221, 222, 225
растворов 219
стандартная 17, 61, 78, 95, 133, 134, 140, 209, 231, 232, 281, 294, 296, 314

Энтропия процесса
абсорбции 96
адсорбции 93, 94
активации 101, 107
ассоциации 101
выделения газа из жидкости 88
гидратации 93, 94, 100, 101, 103, 104, 217, 298
гидрирования 295
гидролиза 94
изомеризации 295
ионного обмена 94
комплексобразования 94, 95, 104
образования, атомарная 153, 169
окклюзии 94
парообразования 83, 87, 88, 108, 109, 116, 143, 164, 167, 180
плавления 82, 83, 84
разложения соединений 94
растворения 27, 94, 100, 182
самодиффузии ионов 95
солевого эффекта 94
solvатации 57
сублимации 113, 116, 117
фазового превращения 83
химической реакции 95, 147, 152, 153, 161, 164, 201, 253, 254, 274, 275—277, 295
экстракции 95

Эффект
зтелей 99
изотопный 317, 322
компенсационный 95—96
поляризационный 55, 57, 92, 101, 213, 219, 271, 323
растворимости 101
сопряжения 99
стерический 98, 99, 100
трансвлияния Черняева 96
экранирования 364

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Глава I. Сравнение значений данного свойства в двух рядах веществ	10
Глава II. Сравнение значений двух свойств в одном ряду веществ	76
Глава III. Сравнение значений одного свойства в ряду веществ при двух значениях параметра условий	133
Глава IV. Сравнение значений одного свойства двух веществ при различных значениях параметра условий	139
Глава V. Сравнение значений двух свойств одного вещества при различных значениях параметра условий	175
Глава VI. Сравнение значений одного свойства вещества при двух значениях параметра условий в зависимости от значений другого параметра условий	189
Глава VII. Об обосновании методов сравнительного расчета	195
Глава VIII. Переход от единичного к нескольким сопоставлениям	203
Глава IX. Некоторые примеры применения методов сравнительного расчета. I	260
Глава X. Некоторые примеры применения методов сравнительного расчета. II	312
Глава XI. Метод комбинированного расчета	339
Глава XII. Методы сравнительного расчета в полярных координатах . .	378
Заключение	387
Предметный указатель	395

Михаил Христоворович Карапетьянц

**Методы сравнительного расчета
физико-химических свойств**

*

*Утверждено к печати
Институтом общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР*

*

Редактор *В. А. Медведев*
Художник *Н. П. Фролов*
Технические редакторы:
И. В. Дорохина, Е. В. Макуни

*

Темплан 1964 года № 562. Сдано в набор 13/VIII 1964 г.
Подписано к печати 9/I 1965 г. Формат 70×108^{1/16}.
Печ. л. 25,25=34,45 усл. л. Уч.-изд. л. 31,8. Тираж 4500 экз.
Т-00312. Изд. № 2510. Тип. зак. № 1104

Цена 2 р. 43 к.

Издательство «Наука»,
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»,
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

25/34