

На правах рукописи

**РГБ ОД**

**25 СЕН 2000**

**ПАРФЁНОВА Светлана Николаевна**

**АНАЛИЗ, ВЗАИМОСВЯЗЬ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ,  
ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ  
IIA-ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

02.00.01 - неорганическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

*Handwritten signature*

Екатеринбург- 2000

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии  
Самарского государственного технического университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
И.К. Гаркушин  
Научный консультант: кандидат технических наук, профессор  
Л.А. Медовщикова  
Официальный оппоненты: доктор технических наук, профессор  
В.Н. Десятник  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Е.В. Поляков  
Ведущее предприятие: Институт высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН

Защита состоится *26 мая* 2000 года в 15 час. 00 мин. на заседании специализированного Совета К.063.14.08 в Уральском государственном техническом университете - УПИ по адресу: 620002, г. Екатеринбург, К - 2, ул. Мира, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан " " 2000 года.

Ученый секретарь



Глазырина Л.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Важное значение для применения в промышленности и научных исследованиях имеют соединения элементов IIА - группы периодической системы Д.И. Менделеева. Среди рассматриваемых элементов в природе кальций занимает первое место, за ним следуют магний, барий, стронций, радий и, наконец, бериллий, соединения которого встречаются сравнительно редко.

Для применения соединений, необходимо знать их физико-химические свойства. Многие справочные издания не содержат некоторые свойства простых веществ и соединений элементов IIА - группы периодической системы. Пополнить запас свойств можно двумя способами - постановкой эксперимента или теоретическим расчетом в виде математических зависимостей. Эксперимент требует наличия чистых препаратов, квалифицированных специалистов, больших экономических затрат, да и не всегда возможен. Существуют различные расчетные методы для оценки физико-химических свойств соединений щелочноземельных элементов, в том числе методы сравнительного расчета по М.Х. Карапетьянцу в рядах однотипных соединений. Однако, существующие методы расчета имеют ряд недостатков: для определения одного свойства требуются данные по многим свойствам; методы показывают периодическую зависимость, но не позволяют проследить изменения свойств в подгруппах, а также отсутствует наглядность в изменении свойств. Эти методы не используются для оценки свойств расплавов металлов и их солей и многие не могут быть использованы для определения свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов IIА-группы.

**Целью работы** является:

- разработка варианта метода расчета физико-химических свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений на примере элементов IIА-группы периодической системы;
- предложить методику расчета плотности расплавленных галогенидов элементов IIА-группы;
- прогнозирование свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений на основе аналитических и графических зависимостей, числовые значения которых отсутствуют для некоторых элементов IIА-группы;
- определить взаимосвязь между физико-химическими свойствами элементов, простых веществ и соединений: энтальпия образования - энергия Гиббса, энтальпия образования - энтропия, энтропия - энергия Гиббса, энергия кристаллической решетки - стандартный электродный потенциал, энергия кристаллической решетки - сумма энергий первой и второй ионизации, энтальпия образования - энергий кристаллической решетки, энтальпия образования - стандартный электродный потенциал, энтальпия образования - сумма энергий первой и второй ионизации, энтропия простых веществ - энтропия галогенидов элементов IIА-группы; теплоёмкость простых веществ - теплоёмкость галогенидов элементов IIА-группы; плотность простых веществ - плотность галогенидов элементов IIА-группы; термодинамические свойства хлоридов элементов

ПА-группы - термодинамические свойства галогенидов тех же элементов; термодинамические свойства соединений элементов ПА-группы с однозарядными анионами - термодинамические свойства соединений элементов ПА-группы с двухзарядными анионами; плотность расплавленных - плотность твердых галогенидов при 20<sup>0</sup>С; плотность расплавленных простых веществ элементов ПА-группы - плотность расплавленных галогенидов элементов ПА-группы.

**Научная новизна.** Предложен метод расчета физико-химических свойств для нейтральных атомов, простых веществ, соединений элементов и подгруппах (на примере ПА-группы) периодической системы. Проведен анализ графических и аналитических зависимостей свойств: энергии ионизации, атомного и ковалентного радиусов, мольного объема, плотности, стандартного электродного потенциала, температурного коэффициента линейного расширения сечения захвата тепловых нейтронов, температуры плавления и кипения, энтальпии плавления, энтропии плавления, удельной теплоёмкости, энтальпии образования, энтальпии испарения, энтропии, энергии Гиббса, энергии кристаллической решетки, плотность, температура плавления. На основе аналитических зависимостей неперполяющей и экстраполяцией определены числовые значения свойств для инертных соединений бериллия, радия и элемента №120 (E-Ra). Показано нивелирование (выравнивание) свойств в удельных единицах (свойство, отнесенное к заряду ядра элемента) с увеличением порядкового номера (номера периода) в подгруппе. Надежность полученных расчетных данных подтверждена построением ряда корреляционных зависимостей между свойствами.

**Практическая ценность работы.** Рассчитаны энергии ионизации, атомный и ковалентный радиусы, мольный объем, плотность в твердом состоянии, электродный потенциал, температурный коэффициент линейного расширения сечения захвата тепловых нейтронов, температура плавления и кипения, энтальпия плавления, энтропия плавления, удельная теплоёмкость, энтальпия образования, энтальпия испарения, энтропия, энергия Гиббса, энергия кристаллической решетки для оксидов, гидроксидов, галогенидов (фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов), сульфатов и карбонатов элементов ПА - группы. Графоаналитически описана плотность (с увеличением температуры на 1, 5, 10, 50, 100, 200 градусов выше температур плавления) расплавленных галогенидов.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ" (Москва РХТУ им. Д.И. Менделеева 1996 г.), X Симпозиуме по химии неорганических фторидов "Фторидные материалы" (Москва, 1998 г.), XV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1998 г.), V Всероссийской научной конференции «Оксиды. Физико-химические свойства» (Екатеринбург, 2000).

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 6 статьях, 4 тезисах докладов и 1 монографии.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста, включая 36 таблиц, 76 рисунков; и состоит из введения 4 разделов, выводов, списка литературы из 95 наименований.

Работа выполнена в соответствии с госбюджетной темой № 01980005133 "Разработка сравнительных методов расчета физико-химических свойств индивидуальных веществ, двух- и более компонентных смесей. Физико-химический анализ многокомпонентных солевых, оксидно-солевых, органических и других типов систем".

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Проведен анализ методов расчета физико-химических свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов периодической системы Д.И. Менделеева. Наиболее распространены методы сравнительного расчета по М.Х. Карапетьянцу, которые основаны на сравнении значений физико-химических свойств для сходных веществ. Также рассмотрен ряд методов, показывающих взаимосвязь между различными свойствами в рядах простых веществ и соединений. Дана критическая оценка методов расчета, предложенных в работах В.В. Кафарова, Л.П. Волкова, И.Н. Дорохова, В.Н. Ветохина, так как в них для определения одного (производного) свойства необходима обширная информация по ряду свойств (фундаментальных). Рассмотрены и другие методы, которые показывают только периодическую зависимость свойств.

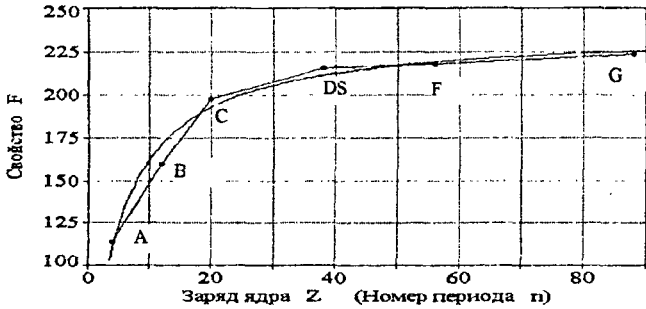
### 2. ОПИСАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ, ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЭВМ.

#### *2.1. Описание физико-химических свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов IIIA-группы*

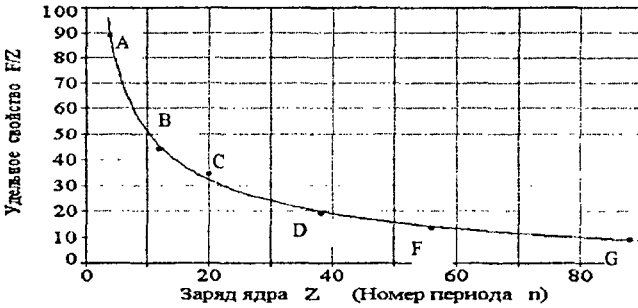
Важным является описание физико-химических свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов периодической системы не только в периодах, но и в подгруппах. Анализ проводился путем построения графических зависимостей в различных системах координат, с последующим аналитическим описанием с использованием ПЭВМ при помощи пакетов программ Table Curve 2.03<sup>®</sup> производства фирмы Jandle scientific<sup>TM</sup> и Microsoft Excel для Windows 95<sup>®</sup> версия 7.0 производства фирмы Microsoft Corporation<sup>TM</sup>.

Зависимости в координатах  $F=f(Z)$ ,  $F=f(n)$ , где  $F$  - физико-химическое свойство,  $Z$  - порядковый номер (заряд ядра) элемента,  $n$  - номер периода (число энергетических уровней), представлены ломаными линиями, но описание на ПЭВМ позволило получить монотонно изменяющуюся плавную кривую (рис. 1). Зависимости такого вида математически могут быть описаны степенными (двумя или тремя коэффициентами), логарифмическими или полулוגарифмическими выражениями.

Но не все физико-химические свойства удается описать в этих координатах. Многие свойства имеют значения, которые изменяются немонотонно, поэтому точки не будут находиться на плавной кривой. Если такие зависимости не могут быть получены в идеале, то предлагается использовать приведенное (удельное) свойство - это свойство, отнесенное к заряду ядра (порядковому номеру) элемента. Удельное свойство наглядно показывает нивелирование (выравнивание) значений физико-химического свойства с увеличением заряда ядра или номера периода рассматриваемых элементов (рис 2).



Р и с. 1. Зависимость свойства от порядкового номера или номера периода.  
Ломанная кривая - экспериментальная кривая,  
плавная линия - обработка на ПЭВМ

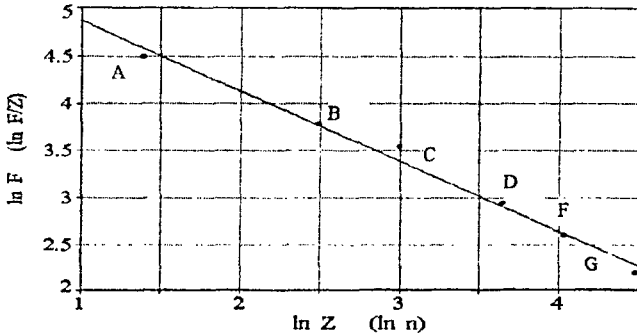


Р и с. 2. Зависимость удельного свойства от порядкового номера  
(номера периода) элементов

Аналитические выражения выбирались с коэффициентом корреляции близким к 1 и небольшими относительными ошибками.

Кроме того, в работе использованы для описания свойств (удельных свойств) логарифмические координаты. Зависимости в этих координатах описывались уравнением прямой  $y=a+bx$ , где  $y$  - логарифм свойства (удельного

свойства),  $x$  - логарифм порядкового номера или номера периода, а и  $b$  - коэффициенты, причем  $b$  характеризует угол наклона логарифмическое прямой к горизонтальной оси и равен тангенсу угла наклона этой прямой. На рис. 3 приведен пример представления свойства или удельного свойства в зависимости от порядкового номера (номера периода) в логарифмических координатах.



Р и с. 3. Зависимость свойства (удельного свойства) от заряда ядра (номера периода) в логарифмических координат

Полученные аналитические выражения можно использовать для определения недостающих свойств как внутри ряда нейтральных атомов, простых веществ и соединений, так и для определения свойств неизвестных элементов, для ПА-группы это E-Ra.

Выбор наиболее близких к экспериментальным данным уравнений для определения свойств был сделан расчетом абсолютных отклонений, относительных ошибок и среднеквадратичных ошибок по методу наименьших квадратов (МНК). В соответствии с МНК сумма квадратов отклонений оптимальных значений параметров должна быть минимальна:

$$\sum_{i=1}^n \delta_{r_i}^2 = \left[ \sum_{i=1}^n (Y_{\text{эксп.}} - Y_{\text{расч.}})^2 \right] / m = \min,$$

где  $\delta_{r_i}^2$  - среднеквадратичная ошибка,  $Y_{\text{эксп.}}$  -  $Y_{\text{расч.}}$  - абсолютное отклонение,  $m$  - число точек, взятых для аналитического описания.

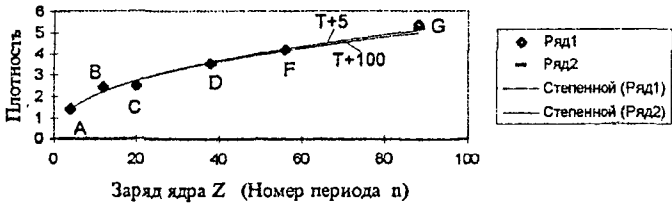
Аналитические выражения с минимальными среднеквадратичными отклонениями рекомендуются для прогноза неизвестных физико-химических свойств, а также свойств новых элементов.

## 2.2. Описание плотности расплавленных металлов ПА- группы и их галогенидов

В настоящей работе предлагается расчет и аналитическое описание расплавов щелочноземельных металлов и их галогенидов для температур, выше температуры плавления на 1, 5, 10, 50, 100, 200 градусов в зависимости от по-

рядкового номера и номера периода (в виде степенных, логарифмических и полулогарифмических уравнений). Описание плотности предлагается проводить в тех же координатах, что и для простых веществ элементов IIА-группы.

Построив зависимости плотности для температур выше температуры плавления на 1, 5, 10, 50, 100, 200 градусов, можно определить значение плотности для бериллия, магния, радия и Е-Ра и их галогенидов для каждой из указанных температур.



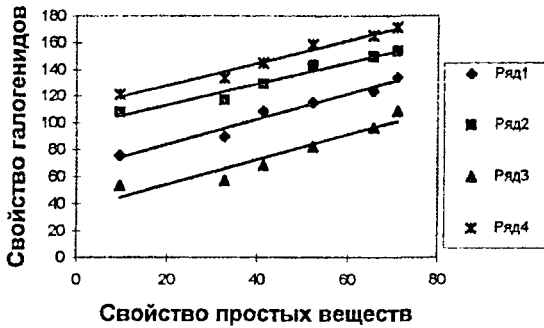
Р и с. 4. Зависимость плотности при разных температурах.  
Ряд 1 - для  $T_{пл}+5$ , ряд 2 - для  $T_{пл}+50$ , ряд 3 - для  $T_{пл}+100$ .

### 2.3. Взаимосвязь некоторых физико-химических свойств

Для оценки надежности полученных расчетных данных предлагается построение корреляционных зависимостей между некоторыми свойствами: энthalпией образования, энергией Гиббса, энтропии, энергии кристаллической решетки, энергий первой и второй ионизации, стандартным электродным потенциалом, температурой плавления, плотностью, а также между некоторыми свойствами простых веществ и соединений, и внутри ряда галогенидов (зависимость свойства хлоридов от того же свойства фторидов, бромидов, иодидов). Эти зависимости носят прямолинейный характер (рис. 5).

Корреляционные зависимости также можно использовать для определения недостающих свойств в ряду нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов IIА-группы периодической системы. Если известно свойство простого вещества, то можно найти недостающее свойство любого галогенида, и наоборот, если известно свойство галогенида, то можно легко найти свойство простого вещества. Аналогично определяются свойства по остальным зависимостям, связывающим перечисленные свойства.





Р и с. 5. Зависимость между свойством простых веществ и галогенидов. Ряд 1 - фториды, ряд 2 - хлориды, ряд 3 - бромиды, ряд 4 - иодиды

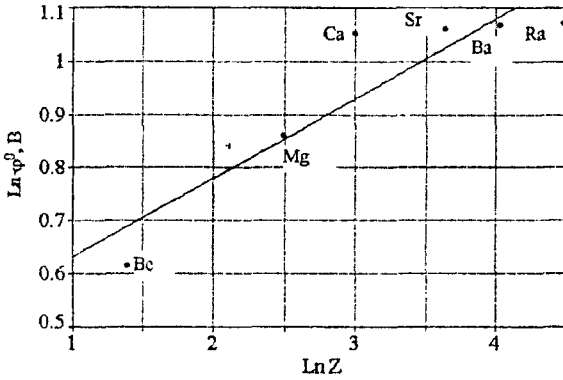
### 3. РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Взаимосвязь физико-химических свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов IIА-группы.** В работе были проанализированы некоторые свойства элементов IIА-группы и их соединений (галогенидов, оксидов, гидроксидов, сульфатов, карбонатов): энергии первой...десятой ионизации, атомный и ковалентный радиусы, температуры плавления и кипения, плотность, мольный объем, температурный коэффициент линейного расширения, сечение захвата тепловых нейтронов, электрическое сопротивление, стандартный электродный потенциал, теплоемкость, энтальпия и энтропия образования, энергия Гиббса, энтальпия и энтропия фазовых переходов. Значения для стандартного электродного потенциала, энтальпии образования и энергии Гиббса взяты со знаком "минус".

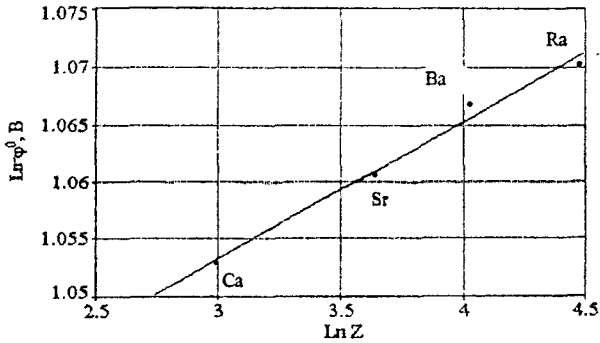
Построены зависимости в координатах свойство-порядковый номер (номер периода), которые имеют вид, аналогичный, приведенным на рис. 1 (глава 2). Эти зависимости на ПЭВМ описаны плавными кривыми с коэффициентом корреляции близким к 1. Но поскольку не все физико-химические свойства могут быть описаны в этих координатах (т. е. свойство изменяется в подгруппе не монотонно), то предложено использовать удельное свойство - свойство, отнесенное к заряду ядра элемента, которое наглядно показывает нивелирование (выравнивание) свойства с увеличением порядкового номер элемента.

Зависимости в логарифмических координатах, описанные уравнением прямой, представлены двумя участками: первый включает бериллий, магний, кальций; второй - кальций, стронций, барий, радий (что говорит об отличии свойств Be, Mg от свойств остальных элементов подгруппы). При этом зависимости для кальция, стронция, бария и радия характеризуются более высокими коэффициентами корреляции и небольшими ошибками (рис. 6, 7). Поэтому

предлагается описывать каждый участок уравнением  $y = a+bx$ , при этом замечено увеличение коэффициента корреляции.



Р и с. 6. Логарифмическая зависимость стандартного электродного потенциала от заряда ядра.



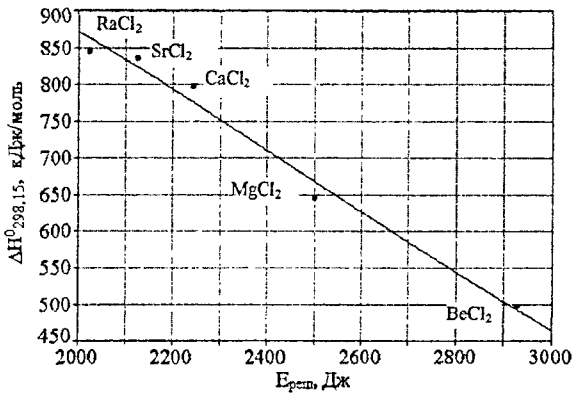
Р и с. 7. Зависимость стандартного электродного потенциала от заряда ядра в логарифмических координатах для Ca, Sr, Ba, Ra.

Далее проводился расчет абсолютных отклонений, относительных ошибок и расчет среднеквадратичной ошибки по МНК для каждой зависимости. Аналитические выражения, которым соответствуют минимальные значения среднеквадратичных ошибок рекомендуются для определения недостающих значений физико-химических свойств (табл. 1,2).

**Анализ плотности расплавленных металлов и их галогенидов элементов IIА-группы.** Проведен анализ плотности расплавленных металлов IIА-

группы и их галогенидов при температуре, выше температуры плавления на 1, 5, 10, 50, 100, 200 градусов. Анализ проводился с использованием ПЭВМ, в тех же координатах, с дальнейшим расчетом по МНК, что и для простых веществ. Получены недостающие значения для плотности рассматриваемых металлов и их галогенидов при выбранных температурах (табл. 3).

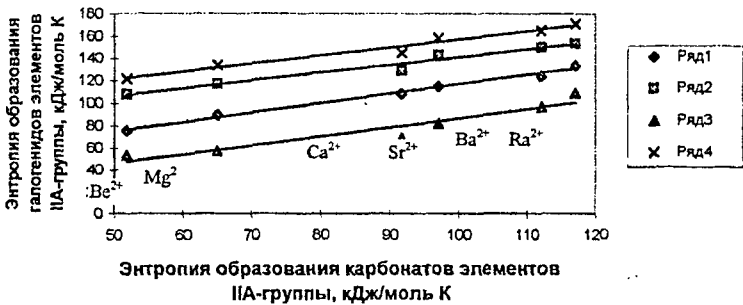
**Взаимосвязь некоторых физико-химических свойств.** В работе были установлены линейные корреляции между физико-химическими свойствами элементов, простых веществ и соединений в координатах: энтальпия образования - энергия Гиббса, энтальпия образования - энтропия, энтропия - энергия Гиббса, энергия кристаллической решетки - стандартный электродный потенциал, энергия кристаллической решетки - сумма энергий первой и второй ионизации, энтальпия образования - энергий кристаллической решетки (рис. 8), энтальпия образования - стандартный электродный потенциал, энтальпия образования - сумма энергий первой и второй ионизации, атомный радиус - ковалентный радиус, плотность - температура плавления, между свойствами в ряду галогенидов: свойство для хлоридов - свойство остальных галогенидов, между свойствами простых веществ и свойствами галогенидов (рис. 9), между термодинамическими свойствами соединений элементов с однозарядными анионами и с двухзарядными анионами, например, оксиды - галогениды, сульфаты или карбонаты - галогениды (рис. 10). '



Р и с. 8. Взаимосвязь энтальпии образования и энергии кристаллической решетки хлоридов элементов IIА-группы.



Р и с. 9. Взаимосвязь энтропии простых веществ и галогенидов.



Р и с. 10. Взаимосвязь энтропии образования карбонатов и энтропии образования галогенидов элементов IIА-группы периодической системы.  
Ряд 1 - иодиды, ряд 2 - фториды, ряд 3 - бромиды, ряд 4 - хлориды.

Некоторые корреляционные зависимости представлены двумя участками (соединения Be, Mg и соединения остальных элементов), такие зависимости были описаны двумя прямыми, с более высокими коэффициентами корреляции.

Все полученные корреляционные зависимости также можно использовать для определения свойств в ряду элементов, простых веществ и соединений.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе анализа были выявлены некоторые закономерности в изменении различных физико-химических свойств, которые позволяют определять неизвестные свойства в ряду нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов IIА-группы периодической системы. После математической обработки полученных зависимостей (расчет абсолютных отклонений, относительных ошибок и среднеквадратичной ошибки) было установлено, что наимень-

шие значения ошибок принадлежат логарифмическим зависимостям, причем преимущественно для зависимостей по четырем точкам (Ca...Ra и их соединений). Данные расчета среднеквадратичных ошибок МНК взяты для аналитических зависимостей, которые можно использовать для определения недостающих значений свойств в ряду нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов IIА-группы, а также свойств неизвестного элемента №120 и его соединений.

Предлагается использование полученных уравнений в виде справочного материала для определения неизвестных свойств в ряду однотипных элементов, простых веществ и соединений, а также для свойств еще неизвестных соединений E-Ra с указанием абсолютных отклонений и относительных ошибок (табл. 1, аналогично для определения остальных свойств). В случае, если рассчитанное по уравнению значение превышает экспериментальное, то в скобках у компонента указывается знак "-"; а если рассчитанное значение ниже экспериментального, то указывается знак "+".

Таблица 1

**Аналитические выражения для определения атомного радиуса и мольного объема элементов IIА- группы периодической системы**

Зависимость	Уравнение	Элемент	Абсолютное отклонение, $\Delta$	Относительная ошибка, %
$n(R_{\text{ат}}/Z)=f[\ln(Z)]$ , для Ca, Sr, Ba, Ra	$\ln(R_{\text{ат}}/Z)=5,06-0,92 \ln Z$	Ca	-2,5	1,3
		Sr	4,7	2,2
		Ba	0,2	0,1
		Ra	-2,2	0,9
$n(V_{\text{мол}}/Z)=f[\ln(n)]$ для Ca, Sr, Ba, Ra	$\ln(V_{\text{мол}}/Z)=2,53-1,64 \ln(n)$	Ca	-0,19	0,75
		Sr	0,2	0,4
		Ba	0,66	1,72
		Ra	-0,6	1,4

На основании изложенного выше разработана методика прогноза физико-химических свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов IIА-группы. Построение графических зависимостей в функциональных координатах позволяет экстраполяцией определять неизвестные свойства в ряду сходных веществ, а также свойства новых элементов с достаточной точностью, не прибегая к эксперименту. В табл. 2, 3 приводятся значения некоторых физико-химических свойств, полученные путем прогноза по выбранным аналитическим выражениям (всего получено около 120 числовых данных различных свойств и 77 значений для плотности расплавов солей).

Данные физико-химических свойств, полученные путем прогноза

Свойство	Элемент	Значение свойства
Атомный радиус, $R_{ат}$	E-Ra (№120)	230,9 пм
Молярный объем, $V_{моль}$	E-Ra (№120)	50 см <sup>3</sup>
Энергия первой ионизации, $E_{и1}$	E-Ra (№120)	480,8 кДж/моль
Энергия второй ионизации, $E_{и2}$	E-Ra (№120)	920,6 кДж/моль
Энергия десятой ионизации, $E_{и10}$	E-Ra (№120)	14135 кДж/моль
Ковалентный радиус, $R_{ков}$	Ra (№88)	220 пм
	E-Ra (№120)	211 пм
Плотность при 20°C, $\rho$	E-Ra (№120)	6600 кг/см <sup>3</sup>
Стандартный электродный потенциал, $\phi$	E-Ra (№120)	-2,929 В
Температура плавления, $T_{пл}$	E-Ra (№120)	940 К
Температура кипения, $T_{кип}$	E-Ra (№120)	1509 К
Энтродпия, $S_{298}^{\circ}$	E-Ra (№120)	75,7 Дж/(моль · К)
Энтальпия плавления, $\Delta H_{пл}$	E-Ra (№120)	6,56 кДж/моль
Молярная теплоемкость, $C_p$	E-Ra (№120)	28,24 Дж/(моль · К)
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha$	E-Ra (№120)	$1,9 \cdot 10^{-5}$ 1/К
Сечение захвата тепловых нейтронов, $S_N$	E-Ra (№120)	46,56 барн
Электрическое сопротивление, $R$	E-Ra (№120)	$1,57 \cdot 10^{-6}$ Ом · м
<i>Фториды</i>		
Энтальпия образования, $\Delta H_{298,15}^{\circ}$	E-Ra (№120)	-1170,6 кДж/моль
Энергия Гиббса, $\Delta G_{298,15}^{\circ}$	E-Ra (№120)	-1131,5 кДж/моль
Энтродпия, $S_{298,15}^{\circ}$	E-Ra (№120)	121,78 Дж/(моль · К)
Энтальпия плавления, $\Delta H_{пл}$	Ra (№88)	16,09 кДж/моль
	E-Ra (№120)	13,11 кДж/моль
Энтродпия плавления, $\Delta S_{пл}$	Ra (№88)	9,22 Дж/(моль · К)
	E-Ra (№120)	7,39 Дж/(моль · К)
Энтальпия испарения, $\Delta H_{исп}$	Ra (№88)	281 кДж/моль
	E-Ra (№120)	263 кДж/моль
Молярная теплоемкость, $C_p$	E-Ra (№120)	72,53 Дж/(моль · К)
Энергия кристаллической решетки, $E_{реш}$	Be (№4)	3262,49 Дж/моль
	Ra (№88)	2218,39 Дж/моль
	E-Ra (№120)	2132,28 Дж/моль

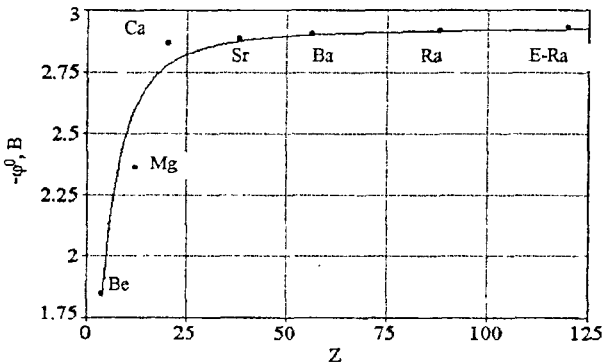
Таблица 3

Данные плотности расплавленных галогенидов, полученные путем прогноза

Плотность	Элемент	Значение свойства, г/см <sup>3</sup>
<i>Иодиды</i>		
$\rho$ (Тпл)	Be (№4)	1,764
	Ra (№88)	4,481
	E-Ra (№120)	4,574
$\rho$ (Тпл+1)	Be (№4)	1,764
	Ra (№88)	4,481
	E-Ra (№120)	4,574

$\rho$ (Тпл+5)	Be (№4)	1,763
	Ra (№88)	4,478
	E-Ra (№120)	4,572
$\rho$ (Тпл+10)	Be (№4)	1,762
	Ra (№88)	4,471
	E-Ra (№120)	4,562
$\rho$ (Тпл+50)	Be (№4)	1,761
	Ra (№88)	4,470
	E-Ra (№120)	4,548
$\rho$ (Тпл+100)	Be (№4)	1,717
	Ra (№88)	4,444
	E-Ra (№120)	4,534
$\rho$ (Тпл+200)	Be (№4)	1,668
	Ra (№88)	4,415
	E-Ra (№120)	4,512

Правомерность предлагаемой методики проверена путем построения графических зависимостей в координатах свойство - заряд ядра, на которые нанесены данные прогноза и описаны такими же уравнениями, что и в гл. 3 (рис.11).



Р и с. 11. Зависимость стандартного электродного потенциала от заряда ядра элемента в ряду Be...E-Ra.

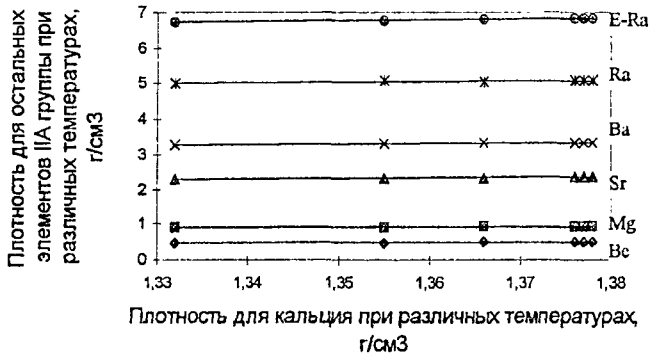
Анализируя полученные зависимости можно заметить, что коэффициенты корреляции не снижаются, а коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнениях практически остаются неизменными. В таблице 4 приводятся коэффициенты  $R^2$ ,  $a$  и  $b$  для зависимостей в координатах свойство- порядковый номер для зависимостей по справочным данным и при нанесении данных прогноза.

Таблица 4.

**Коэффициенты в уравнениях взаимосвязи некоторых свойств  
с порядковыми номерами элементов IIА- группы**

Данные без нанесения прогноза			Данные при нанесении полученных прогнозом величин			
$R^2$	$a$	$b$	Свойство	$R^2$	$a$	$b$
0,9499	6,1	1,5	$E_{эл}$	0,9549	6,1	1,5
0,9610	16,9	-9,1	$R_{ат}$	0,9656	17,0	-9,2
0,9616	1435,4	8,9	$\rho$	0,9842	1434,4	8,9
0,9293	2,973	-4,676	$-\varphi$	0,9344	2,972	-4,670
0,8822	0,10	0,00005	$\Delta H_{пл}$	0,9182	0,10	0,00004
0,9847	-99,88	89,30	$V_{моль}$	0,9888	-121,05	109,93
0,9247	0,0007	0,0008	$-\Delta H_{298,15}^{\circ}(SO_4^{2-})$	0,9319	0,0007	0,0008
0,9667	880,342	-1112,19	$-\Delta G_{298,15}^{\circ}(Br)$	0,9714	883,82	-1121,93
0,9876	94,95	17,16	$S_{298,15}^{\circ}(I)$	0,9906	94,40	17,38
0,9462	92,66	-55,09	$C_p(CO_3^{2-})$	0,9444	91,23	-51,17
0,9134	-1,26	18,09	$\Delta S_{пл}(F)$	0,9375	-0,97	17,35
0,9522	8,10	-0,13	$E_{прел}(Br)$	0,9864	8,06	-0,12
0,9906	240	-286	$\Delta H_{исп}(I)$	0,9947	240	-289

Полученные зависимости показывают достоверность полученных значений физико-химических свойств в ряду веществ элементов IIА-группы периодической системы. Кроме того, данные прогноза нанесены на зависимости, показывающие взаимосвязь некоторых физико-химических свойств, при этом характер прямых сохраняется. Аналогично была проведена проверка полученных значений плотности расплавленных металлов и их галогенидов (рис. 12).



Р и с. 12. Зависимость плотности кальция от плотности остальных металлов.

Как отмечалось ранее, минимальные значения среднеквадратичной ошибки преимущественно приходятся на логарифмические зависимости, а сле-



довательно, именно эти аналитические выражения рекомендуются для прогноза неизвестных величин. На основании проведенных оценок свойств предлагается логарифмическое правило, согласно которому логарифм физико-химического свойства (а также логарифм удельного свойства) находится в прямолинейной зависимости от логарифма заряда ядра или номера периода.

В литературе имеются данные прогноза энергии первой ионизации, стандартного электродного потенциала для элемента №120. Сиборг Г.Т. также предсказал многие свойства этого элемента, среди них температуры плавления и кипения, атомный объем, плотность, ионный, металлический и ковалентный радиусы, первый и второй потенциал ионизации стандартный электродный потенциал. Полученные нами значения близки к предложенным в литературе, но полученные значения "имеют весьма приближенный характер и наверняка будут в дальнейшем неоднократно уточняться" - так высказывался сам автор о полученных результатах. В диссертационной работе была сделана попытка нанести значения предсказанных Г.Т. Сиборгом свойств на предложенные в работе графические зависимости, но было замечено уменьшение коэффициента корреляции и небольшое увеличение относительных ошибок для других элементов. Кроме того, был проведен расчет по методу, предложенному Менделеевым, и замечено, что многие свойства нельзя рассчитывать по этой методике. Определить значения свойств для элемента №120, исходя из свойств в подгруппе, можно по формуле:  $R_{№120} = 2(R_{№88}) - R_{№56}$ , где R - рассматриваемое свойство (глава 1). Например энергии ионизации увеличиваются от  $E_{н1}$  к  $E_{н10}$ , а при расчете по методу, предложенным Менделеевым нет четкой зависимости в увеличении значений ( $E_{н4} = 8330$  кДж/моль,  $E_{н5} = 5788,2$  кДж/моль, а  $E_{н6} = 7842,2$  кДж/моль).

В настоящее время существует несколько методов расчета физико-химических величин нейтральных атомов и простых веществ. Но, в силу простоты и наглядности определения свойств, предложенный в данной работе метод может получить широкое применение.

## ВЫВОДЫ

1. Предложена методика расчета свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов IIА-группы, с использованием возможностей ПЭВМ (при помощи пакета Jandel Table Curve™ 2.03 в среде Microsoft Windows 95).
2. Предложена методика определения плотности расплавов галогенидов элементов IIА- группы, которая включает графическое изображение и аналитическое описание плотности индивидуальных галогенидов выше их температур плавления на 1, 5, 10, 50, 100, 200 градусов. По полученным значениям построены зависимости плотности от температуры, выше  $T_{пл}$  на 1, 5, 10, 50, 100, 200 градусов. Температуры плавления найдены по предложенной методике.
3. Введено понятие удельного (приведенного) свойства, как свойства элемента (простого вещества и соединения), отнесенное к порядковому номеру (заряду

ядра). В подгруппе показано нивелирование (выравнивание) значений удельных свойств с увеличением заряда ядра элемента или главного квантового числа.

4. На основании проведенных оценок свойств предложено логарифмическое правило, согласно которому логарифм физико-химического свойства (а также логарифм удельного свойства) находится в прямолинейной зависимости от логарифма заряда ядра (номера периода). Это правило можно использовать для определения интерполяцией числовых значений свойств внутри ряда элементов ПА-группы, а экстраполяцией - числовых значений свойств новых элементов (для ПА-группы E-Ra).
5. На основании обработки имеющихся справочных данных для простых веществ и соединений элементов ПА-группы были установлены линейные корреляции между свойствами: энергия второй ионизации - стандартный электродный потенциал (- энергия кристаллической решетки); термодинамические свойства (энтальпия образования - энергия Гиббса- энтропия), плотность - температура плавления; зависимости между свойствами простых веществ и соединений с одно- и двухзарядными анионами, а также корреляционные зависимости между свойствами в ряду галогенидов рассматриваемых элементов.
6. Для расплавленных металлов и их галогенидов установлены линейные корреляции между плотностью при температуре, выше температуры плавления на 1, 5, 10, 50, 100, 200 градусов и температуре плавления как между расплавами металлов и их галогенидов, так и в ряду расплавов самих галогенидов.
7. Приведенные аналитические выражения и корреляционные зависимости можно использовать вместо справочных данных о свойствах в ряду нейтральных атомов, простых веществ и соединений элементов ПА-группы, а также для определения свойств элемента E-Ra №120 и его соединений.
8. Предложенный метод отличается простотой и наглядностью, и может быть рекомендован для определения свойств элементов, простых веществ и соединений в других подгруппах периодической системы.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. *Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Медовщикова Л.А.* Анализ, прогнозирование и взаимосвязь некоторых физико-химических свойств элементов ПА группы периодической системы //Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42, №6. С.129-132.
2. *Гаркушина Г.И., Кац С.Н. Гаркушин И.К.* Анализ и прогнозирование свойств нейтральных атомов, простых веществ ПА группы периодической системы //Тез. докл. X Межд. конф. молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-96», Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996, С. 29.
3. *Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Медовщикова Л.А.* Анализ энергий ионизации элементов ПА группы периодической системы /Деп. в ВИНТИ 07.10.98, №2942-B98, 1998. - 13 с.

4. *Гаркушина Г.И., Кац С.Н., Гаркушин И.К.* Анализ и прогнозирование свойств хлоридов ПА группы периодической системы //Тез. докл. X Межд. конф. молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-96», Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996, С. 162.
5. *Гаркушин И.К., Парфенова С.Н., Медовщикова Л.А.* Аналитическое описание термодинамических свойств фторидов элементов ПА-группы и прогнозирование свойств для  $\text{ЭF}_2$  (Э- элемент №120) периодической системы // Тез. докл. X Симпозиума по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы. Москва, МГУ, 1998. - С. 35.
6. *Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Медовщикова Л.А.* Графоаналитическое описание термодинамических свойств хлоридов элементов ПА-группы периодической системы //Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42. №6. С.90-94.
7. *Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Медовщикова Л.А.* Взаимосвязь термодинамических свойств галогенидов элементов ПА группы периодической системы с порядковыми номерами и числом энергетических уровней // Тез. докл. XVI Межд. Съезда по общей и прикл. химии. Москва, 1998, С. 24.
8. *Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Медовщикова Л.А.* Аналитическое описание термодинамических свойств бромидов щелочноземельных металлов периодической системы /Деп. в ВИНТИ 19.05.98, №1518-В98, 1998. - 16 с.
9. *Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Зайцев Н.А.* Аналитическое описание стандартных энтальпий образования сульфатов элементов ПА-группы периодической системы /Деп. в ВИНТИ 01.04.98, №968-В98, 1998. - 13 с.
10. *Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Медовщикова Л.А.* Графоаналитическое описание и прогнозирование свойств нейтральных атомов, простых веществ элементов ПА- группы периодической системы. Самара, Самар. гос. техн. ун-т. 1999. 96 с.
11. *Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Медовщикова Л.А.* Анализ термодинамических свойств оксидов элементов ПА-группы периодической системы. В кн.: Оксиды. Физико-химические свойства. Сб. трудов V Всерос. науч. конф. Екатеринбург, 2000. С. 374-377.