

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАНДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

По уравнениям модели рассчитаны энтальпийные характеристики мета- и ортованадатов щелочных и щелочноземельных металлов (энтальпия кристаллической решетки, энтальпия межчастичного взаимодействия). Проведены предсказательные вычисления стандартных энтальпий образования (СЭО) ванадатов цезия, франция и радия. По термическим и структурным характеристикам 12 ванадатов определена СЭО ванадат-иона $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) = 648,613 \pm 0,267 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ключевые слова: ванадаты, ванадат-ион, щелочные металлы, щелочноземельные металлы, стандартная энтальпия образования.

Введение

Важнейшими характеристиками вещества являются термические константы. Однако для многих соединений неизвестны даже стандартные энтальпии образования (СЭО) или приводятся разрозненные не согласующиеся данные, что затрудняет улучшение существующих, а тем более создание новых технологий. В частности это связано с получением ванадия и его соединений (мета-, орто- и пированадатов), обладающих уникальными свойствами [1].

Разработанные ранее математические модели эффективных ионных радиусов [2], энтальпии кристаллической решетки [2], метаморфозы кристаллических решеток в квазикубические [3] позволяют произвести различные расчеты структурных и энтальпийных характеристик сложных веществ. Вычисления включают уточнение одних и нахождение других СЭО, неизвестных энтальпий кристаллических решеток.

Энергетические характеристики выражаются в кДж, линейные размеры – в ангстремах (10^{-8} см).

Результаты расчетов и их обсуждение

Методика проведения вычислений

Общая методика расчета количественных соотношений между структурными и энтальпийными характеристиками предусматривает (в первую очередь) вычисление межструктурных (межцентровых) расстояний r_p по уравнениям моделей эффективных ионных радиусов [2] и метаморфозы кристаллических решеток [3].

Модель расчета энтальпии кристаллической решетки $\Delta_p H^\circ(\text{КА})$ базируется на двух уравнениях [2, 4].

По определению энтальпия разрушения (образования) кристаллической решетки [5]:

$$\Delta_p H^\circ(\text{K}_y \text{A}_z) = y \Delta_f H^\circ(\text{K}^{z+}, \text{г}, 298) + z \Delta_f H^\circ(\text{A}^{y-}, \text{г}, 298) - \Delta_f H^\circ(\text{K}_y \text{A}_z, \text{к}, 298). \quad (1)$$

Для многих K^{z+} величины $\Delta_f H^\circ$ известны или могут быть вычислены. В отношении A^{y-} : достаточно надежно определены лишь для однозарядных анионов галогенов. Для сложных анионов экспериментальные данные отсутствуют.

В соответствии с моделью энтальпии кристаллической решетки [2, 4]:

$$\Delta_p H^\circ(\text{КА}) = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}}. \quad (2)$$

Ноль отсчета:

$$\Delta H_0 = 114,174 f(z) f(c) = 114,174 z_{\text{к}}^2 z_{\text{а}}^2 f_{\text{исх}} f_{\text{кон}}. \quad (3)$$

Здесь 114,74 – комбинация фундаментальных констант; z_k и z_a – степени окисления (зарядности) катиона и аниона соответственно; $f_{исх}$ и $f_{кон}$ – структурные константы исходной и конечной (квазикубической) структур.

Энтальпия электромагнитного взаимодействия:

$$\Delta H_{вз} = 103,7074 A_M z_k z_a kч f'(c) r_p^{-1}. \quad (4)$$

Числовой коэффициент 103,7074 – комбинация фундаментальных констант; A_M – константа Маделунга; $kч$ – координационное число; $f'(c) = f'_{исх} f'_{кон}$ – структурные характеристики исходной и квазикубической структур (обычно отличаются от $f_{исх}$ и $f_{кон}$); r_p – межчастичное расстояние.

Из уравнений (3) и (4) следует, что большая роль в расчетах отводится правильному определению структурных характеристик f в соответствии с исходной и квазикубической структурами, как это показано в [6].

Метаванадаты щелочных металлов $MeVO_3$

Эти ванадаты кристаллизуются в орторомбической (ОР) сингонии (структура $Pbcm-4$) [1], что отвечает требованию модели расчета энтальпии кристаллической решетки – идентичность составов и структур. Результаты ранее проведенных вычислений [7] показывают, что квазикуб имеет структуру NaCl. Порядок расчетов рассмотрим на примере KVO_3 .

1. Нуль отсчета ΔH_0

$$f(z) = 1^2 \cdot 1^2 = 1; \quad f(c) = f_{OP} f_k = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot (\sqrt{2}(\sqrt{2}-1))^2 = 6,176624;$$

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 1 \cdot 6,176624 = 705,210.$$

2. Энтальпия взаимодействия $\Delta H_{вз}$

$$f'(c) = f'_{OP} f'_k = \left(1 + \frac{2}{3}\right)^2 \cdot 2 = 5,555556; \quad A_M = A_M(\text{NaCl}) = 1,747565; \quad kч = 6;$$

$$\Delta H_{вз} = 103,7074 \cdot 1,747565 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 5,555556 r_p^{-1} = 6041,1807 r_p^{-1}.$$

3. Уравнение (2) в аналитической форме:

$$\Delta_p H^\circ (\text{MeVO}_3) = 705,210 + 6041,1807 r_p^{-1}. \quad (5)$$

Используя величину $r_p(\text{KVO}_3) = 3,71135$ из [7], по уравнению (5) рассчитаем $\Delta_p H^\circ(\text{KVO}_3) = 705,210 + 6041,1807 \cdot 3,71135^{-1} = 2332,977$.

4. Согласно справочным данным $\Delta_f H^\circ(\text{K}^+, \text{г}) = 514,007$ [8]; $\Delta_f H^\circ(\text{KVO}_3, \text{к}) = -1169,846 \pm 2,092$ [9], тогда из уравнения (1) СЭО ванадат-иона в газообразном состоянии:

$$\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) = \Delta_p H^\circ(\text{MeVO}_3, \text{к}) - \Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{MeVO}_3, \text{к}). \quad (6)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) = \Delta_p H^\circ(\text{KVO}_3, \text{к}) - \Delta_f H^\circ(\text{K}^+, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{KVO}_3, \text{к}) = 2332,977 - 514,007 - 1169,846 = 649,124.$$

Аналогичные расчеты проведены для других метаванадатов щелочных металлов. Исходные данные и результаты вычислений представлены в табл. 1.

В круглых скобках в колонке 4 приведены значения СЭО кристаллических метаванадатов цезия и франция, определенные обратным ходом расчета. Экспериментальные данные по этим соединениям отсутствуют. Согласие результатов (колонка 6) говорит об адекватности расчетных и экспериментальных (справочных) данных.

Впервые рассчитаны энтальпии взаимодействия $\Delta H_{вз}$ и энтальпии кристаллических решеток $\Delta_p H^\circ$ метаванадатов щелочных металлов. Предсказаны $\Delta_f H^\circ(\text{MeVO}_3, \text{к})$ для соединений цезия и франция.

Термические характеристики метаванадатов щелочных металлов $\text{MeVO}_3(\text{к})$

Me^+ $r(\text{Me}^+)$, [2]	r_p , [7]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г})$, [8]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeVO}_3, \text{к})$, [9]	$\Delta_p H^\circ(\text{MeVO}_3)$, ур. (5)	$\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г})$, ур. (6)
1	2	3	4	5	6
Na 0,94880	3,55077	609,542	1148,091±2,929	2,406,775	649,143
K 1,33053	3,71135	514,007	1169,846±2,092	2332,977	649,124
Rb 1,48148	3,81221	490,129	1150,600±3,347	2289,902	649,173
Cs 1,68161	3,96202	458,402	(1126,019)	2223,550	649,147±0,018
Fr 1,71438	3,98779	455,235 [2]	(1115,769)	2220,133	649,147±0,018

Метаванадаты щелочноземельных металлов $\text{Me}(\text{VO}_3)_2$

Эти вещества кристаллизуются в моноклинной (М) сингонии (структурная группа $C2/m-4$). Результаты расчетов структурных характеристик квазикуба показывают, что он обладает строением CaF_2 [7]. Приведем порядок расчетов на примере $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$.

1. Нуль отсчета ΔH_0

$$f(z) = 2^2 \cdot 2 \cdot 1^2 = 8; \quad f(c) = f_M f_K = \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\right)^2 \cdot 2 = 4,107051;$$

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 8 \cdot 4,107051 = 3751,374.$$

2. Энтальпия взаимодействия $\Delta H_{\text{вз}}$

$$f'(c) = f'_M f'_K = 4 \left(1 + \frac{2}{3}\right)^{-1} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 3,695042; \quad A_M = A_M(\text{CaF}_2) = 1,259695; \quad \text{кч} = 6;$$

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 3,695042 \cdot r_p^{-1} = 5792,629 r_p^{-1}.$$

3. Уравнение (2) в аналитической форме:

$$\Delta_p H^\circ(\text{Me}(\text{VO}_3)_2) = 3751,374 + 5792,629 r_p^{-1}. \quad (7)$$

Используя величину $r_p(\text{Sr}(\text{VO}_3)_2) = 3,33811$ из [7], по уравнению (7) рассчитаем $\Delta_p H^\circ(\text{Sr}(\text{VO}_3)_2) = 3751,374 + 5792,629 \cdot 3,33811^{-1} = 5486,651$.

4. В соответствии со справочными данными $\Delta_f H^\circ(\text{Sr}^{2+}, \text{г}) = 1780,677$ [9], $\Delta_f H^\circ(\text{Sr}(\text{VO}_3)_2, \text{к}) = -2409,984 \pm 9,984$ [9], тогда из уравнения (1) СЭО ванадат-иона в газообразном состоянии:

$$2\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) = \Delta_p H^\circ(\text{Me}(\text{VO}_3)_2, \text{к}) - \Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{Me}(\text{VO}_3)_2, \text{к}); \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) &= \frac{1}{2} \left(\Delta_p H^\circ(\text{Sr}(\text{VO}_3)_2, \text{к}) - \Delta_f H^\circ(\text{Sr}^{2+}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{Sr}(\text{VO}_3)_2, \text{к}) \right) = \\ &= \frac{1}{2} (5486,651 - 1780,677 - 2409,984) = 647,995. \end{aligned}$$

По той же схеме произведены вычисления для других метаванадатов щелочноземельных металлов. Исходные данные и результаты расчетов представлены в табл. 2. Согласие результатов (колонка б) хорошее, что означает адекватность расчетных и справочных данных.

Таблица 2

Термические характеристики метаванадатов щелочноземельных металлов $Me(VO_3)_2$ (к)

Me^{2+} $r(Me^{2+}), [2]$	$r_p,$ [7]	$\Delta_f H^\circ (Me^{2+}, г),$ [9]	$-\Delta_f H^\circ (Me(VO_3)_2, к),$ [9]	$\Delta_p H^\circ (Me(VO_3)_2),$ ур. (7)	$\Delta_f H^\circ (VO_3^-, г),$ ур. (8)
1	2	3	4	5	6
Ca 1,01202	3,22709	1919,167± ±0,837	2330,906±9,623	5546,338	648,132
Sr 1,15779	3,33811	1780,677± ±2,092	2409,984±9,984	5486,676	648,008
Ba 1,36361	3,50866	1653,140± ±2,929	2451,824±9,623	5402,298	648,667
Ra 1,38269	3,52505	1621,023± ±8,368	(2477,070)	5394,623	648,265±0,268

Ортованадаты щелочных металлов Me_3VO_4

Ортованадаты этой подгруппы кристаллизуются в кубической сингонии в собственной структуре Na_3VO_4 . «Собственные структуры включают элементы строения, свойственные наиболее характерным представителям сингоний (для кубической – примитивная, ОЦК, ГЦК, CaF_2 , ZnF_2 (сф.) и другие)» [1]. Это необходимо учитывать при обосновании величин структурных факторов $f(c)$, числа Маделунга A_M .

Порядок расчетов рассмотрим на примере Na_3VO_4 .

1. Нуль отсчета ΔH_0

$$f(z) = 3 \cdot 1^2 \cdot 1 \cdot 3^2 = 27; \quad f(c) = (f_{тетр} - f_{прим}) f_{ГЦК}^{-1} = \left(\frac{8}{3\sqrt{3}} - 1 \right) \cdot 2 = 1,0792014;$$

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 27 \cdot 1,0792014 = 3326,852.$$

2. Энтальпия взаимодействия $\Delta H_{вз}$:

$$f'(c) = f'_{тетр} f'_{ОЦК} = \frac{7}{3} \cdot \sqrt{6} = 5,715476;$$

$$A_M = \frac{1}{2} (A_M(NaCl) + A_M(CsCl)) = \frac{1}{2} (1,747565 + 1,762670) = 1,755118; \quad кч = 6;$$

$$\Delta H_{вз} = 103,7074 \cdot 1,755118 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 5,715476 \cdot r_p^{-1} = 6241,940 \cdot r_p^{-1}.$$

3. Уравнение (2) в аналитической форме:

$$\Delta_p H^\circ (Me_3VO_4) = 3326,852 + 6241,940 \cdot r_p^{-1}. \quad (9)$$

Используя величину $r_p(Na_3VO_4) = 3,15796$ из [7], по уравнению (9) рассчитаем $\Delta_p H^\circ(Na_3VO_4) = 3326,852 + 6241,940 \cdot 3,15796^{-1} = 5303,031$.

4. В работе [7] показано, что в мета-, орто-, пированадатах структурной анионной составляющей является VO_3^- . Поэтому уравнение (1) для нашего случая необходимо представить так:

$$\Delta_p H^\circ (Me_3VO_4, к) = 3 \Delta_f H^\circ (Me^+, г) + \Delta_f H^\circ (VO_3^-, г) + \Delta_f H^\circ (O^{2-}, г) - \Delta_f H^\circ (Me_3VO_4, к).$$

Отсюда выразим СЭО ванадат-иона $\Delta_f H^\circ (VO_3^-, г)$ ортованадатов щелочных металлов:

$$\Delta_f H^\circ (VO_3^-, г) = \Delta_p H^\circ (Me_3VO_4, к) - 3 \Delta_f H^\circ (Me^+, г) - \Delta_f H^\circ (O^{2-}, г) + \Delta_f H^\circ (Me_3VO_4, к). \quad (10)$$

Подставив справочные данные в уравнение (10) $\Delta_f H^\circ (Na^+, г) = 609,542$; $\Delta_f H^\circ (O^{2-}, г) = 1069,128$ [2]; $\Delta_f H^\circ (Na_3VO_4, к) = -1757,280 \pm 5,607$ [9], получим для Na_3VO_4 :

$$\Delta_f H^\circ (VO_3^-, г) = \Delta_p H^\circ (Na_3VO_4, к) - 3 \Delta_f H^\circ (Na^+, г) - \Delta_f H^\circ (O^{2-}, г) + \Delta_f H^\circ (Na_3VO_4, к) = 5303,031 - 3 \cdot 609,542 - 1069,128 - 1757,280 = 647,997.$$

Химия твёрдого тела

Таким же образом рассчитаны характеристики ортованадатов калия и рубидия (табл. 3). По данным для трех ортованадатов определено среднее значение СЭО газообразного ванадат-иона, составившее $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) = 648,484 \pm 0,324$. Опираясь на эту величину, обратным порядком были рассчитаны стандартные энтальпии образования кристаллических ортованадатов цезия и франция.

Термические характеристики ортованадатов щелочных металлов Me_3VO_4

Me^+ $r(\text{Me}^+)$, [2]	r_p , [7]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г})$, [8]	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_3\text{VO}_4, \text{к})$, [9]	$\Delta_p H^\circ(\text{Me}_3\text{VO}_4)$, ур. (9)	$\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г})$, ур. (10)
1	2	3	4	5	6
Na 0,94880	3,15859	609,542	1757,280±5,607	5303,031	647,997
K 1,33053	3,46448	514,007	1169,846±2,092	5128,551	648,828
Rb 1,48148	3,59703	490,129	1873,595±6,276	5062,155	648,626
Cs 1,68161	3,77819	458,402	(1886,132)	4978,950	648,484±0,324
Fr 1,71438	3,80800	455,235	(1882,700)	4966,017	648,484±0,324

Ортованадаты щелочноземельных металлов $\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2$

Ортованадаты Ca, Sr, Ba, Ra кристаллизуются в тетрагональной (ТТ) сингонии (структурная группа $R\bar{3}m - 2$). Рассмотрим порядок расчетов на примере $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$.

1. Нуль отсчета ΔH_0

$$f(z) = 3 \cdot 2^2 \cdot 1 \cdot 3^2 = 24; \quad f(c) = f_{\text{ТТ}} f_{\text{к}} = \left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{8}\right)^{-1} \cdot \frac{3}{2} = 0,980181;$$

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 24 \cdot 0,980181 = 2685,868.$$

2. Энтальпия взаимодействия $\Delta H_{\text{вз}}$

$$f'(c) = f'_{\text{ТТ}} f'_{\text{ГЦК}} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 5,806198; \quad A_M = A_M(\text{ZnS}_{\text{сф}}) = 1,638060; \quad \text{кч} = 6;$$

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,638060 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 5,806198 r_p^{-1} = 35508,6254 r_p^{-1}.$$

3. Уравнение (2) в аналитической форме:

$$\Delta_p H^\circ(\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2) = 2685,868 + 35508,6254 r_p^{-1}. \quad (11)$$

Для применения уравнения (11) к $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ воспользуемся величиной $r_p(\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2) = 3,66093$

из [7], тогда $\Delta_p H^\circ(\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2) = 2685,868 + 35508,6254 \cdot 3,66093^{-1} = 12385,227$.

4. Уравнение (1) в рассматриваемом случае имеет вид

$$\Delta_p H^\circ(\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2, \text{к}) = 3\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2, \text{к}).$$

Его решение относительно $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г})$ дает

$$\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) = \frac{1}{2}(\Delta_p H^\circ(\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2, \text{к})) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2, \text{к}). \quad (12)$$

После подстановки необходимых справочных данных в уравнение (12) ($\Delta_f H^\circ(\text{Ba}^{2+}, \text{г}) = 1653,140 \pm 1,255$; $\Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) = 1069,128$ [2]; $\Delta_f H^\circ(\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2, \text{к}) = -3990,699 \pm 9,623$ [9]), получим:

$$\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}) = \frac{1}{2}(\Delta_p H^\circ(\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2, \text{к}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Ba}^{2+}, \text{г}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2, \text{к})) =$$

$$= \frac{1}{2}(12\,385,227 - 3 \cdot 1653,140 - 2 \cdot 1069,128 - 3990,699) = 648,426.$$

Такие же расчеты по уравнениям (11) и (12) проведены для других соединений этой подгруппы. Данные приведены в табл. 4. Средняя величина $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г})$ (колонка 6) $648,557 \pm 0,236$. Используя полученное значение $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г})$ из уравнения (12) была рассчитана стандартная энтальпия образования кристаллического ортованадата радия.

Таблица 4

Термические характеристики ортованадатов щелочноземельных металлов $\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2(\text{к})$

Me^{2+} $r(\text{Me}^{2+}), [2]$	$r_p,$ [7]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}),$ [9]	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2, \text{к}),$ [9]	$\Delta_p H^\circ(\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2),$ ур. (11)	$\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}),$ ур. (12)
1	2	3	4	5	6
Ca 1,01202	3,4521 3	1919,167± ±0,837	3779,407±10,460	12971,829	648,333
Sr 1,15779	3,5260 4	1780,677± ±2,092	3978,566±10,278	12756,256	648,911
Ba 1,36361	3,6609 3	1653,140± ±1,255	3990,699±9,623	12385,227	648,426
Ra 1,38269	3,6746 9	1621,023± ±8,368	(4050,462)	12348,901	648,557±0,236

Применение разработанной ранее (для соединений кубической сингонии) математической модели расчета энтальпии кристаллической решетки требовало знания межчастичного расстояния [2]. Эта задача была решена в математической модели метаморфозы кристаллических структур в кубическую [3], для ванадатов она реализована в [7] и использована здесь. Хорошее согласие между величинами $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г})$, полученное для рассмотренных ванадатов, кристаллизующихся в различных сингониях (орторомбическая, моноклиновая, кубическая и тетрагональная), позволяет утверждать, что сделана еще одна удачная попытка установить количественную взаимосвязь рентгеноструктурного анализа (кристаллографии) и термохимии (химической термодинамики).

Заключение

1. По уравнениям модели расчета энтальпии кристаллической решетки вычислены термические характеристики (энтальпия электромагнитного межчастичного взаимодействия, энтальпия разрушения кристаллической решетки) мета- и ортованадатов щелочных и щелочноземельных металлов.

2. По разработанной методике впервые вычислена стандартная энтальпия образования (СЭО) ванадат-иона $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{г}, 298) = 648,613 \pm 0,267$ кДж·моль⁻¹. Для этого использованы термические и структурные характеристики 12 мета- и ортованадатов, кристаллизующихся в орторомбической, моноклиновой, кубической и тетрагональной сингониях.

3. Выполненные расчеты позволили предсказать СЭО мета- и ортованадатов цезия, франция и радия, что имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

4. Разработанные математические модели ионных радиусов, метаморфозы кристаллических сингоний и энтальпии кристаллической решетки позволили количественно связать результаты рентгеноструктурного анализа и термохимических измерений, то есть позволяют создать самостоятельный раздел кристаллохимии.

Литература

1. Слободин, Б.В. Ванадаты s-элементов / Б.В. Слободин. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2008. – 133 с.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21(93). – С. 3–6.
4. Рябухин, А.Г. Аспекты современной кристаллохимии / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2009. – Вып. 2. – № 23(156). – С. 52–58.
5. Киреев, В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. – М.: ГНТИХЛ, 1956. – 832 с.
6. Груба, О.Н. Структурные фрагменты силикатов на основе sp-элементов / О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 23(156). – С. 52–58.
7. Рябухин, А.Г. Структурные характеристики ванадатов (V) щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 5. – № 12(229). – С. 70–77.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. – 1981. – Т. 3; 1982. – Т. 4.
9. Термические константы веществ: справ. в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. ВИНТИ. – 1976. – Вып. IX; 1978. – Вып. X.

Поступила в редакцию 3 февраля 2011 г.

STANDARD ENTHALPY CHARACTERISTICS OF ALKALI AND ALKALINE-EARTH METALS VANADATES

According to the model equations the enthalpy characteristics of alkali and alkaline-earth metals meta- and orthovanadates have been calculated (crystal lattice enthalpy, interparticle interaction enthalpy). Predictive calculations of standard formation enthalpies (SFE) of cesium, francium and radium vanadates have been carried out. SFE of vanadate ion $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{g}) = 648,613 \pm 0,267 \text{ kJ/mol}$ has been determined with the use of thermal and structural characteristics of 12 vanadates.

Keywords: vanadates, vanadate ion, alkali metals, alkaline-earth metals, standard formation enthalpy.

Gruba Oksana Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Inorganic Chemistry Subdepartment, South Ural State University, 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: grox73@mail.ru

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University, 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ryabukhin@inbox.ru