

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПИСАТЕЛЬНОЙ СТАТИСТИКИ В ПРОГНОЗАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРАТОВ

Ерёмин О.В. (ИПРЭК СО РАН)

yeroleg@yandex.ru

Ключевые слова: гидраты, гидрофильность, радиусы катионов, кластерный анализ

Ввиду неустойчивости многих гидратов в окрестности стандартных условий, их термодинамические характеристики не определены или требуют уточнения или корректировки. Для статистического анализа была создана база данных термодинамических свойств 198 рядов соединений со связанной водой: $A \cdot xH_2O$. Основываясь на аддитивности свойств кристаллизационной воды, термодинамические функции гидратов представлялись интерполяционными прямыми для каждого класса $A \cdot xH_2O$:

$$\Delta F_i^0(x) = a_i x + b_i, \quad (1)$$

где b_i – стандартные потенциалы соединения, не содержащего гидратной воды (основание A), x – количество молекул кристаллизационной воды, a_i – коэффициенты наклона прямых. Поставим в соответствие множеству индексов i из (1) следующие потенциалы: $i=1$, $\Delta G^0(x)$ – стандартная энергия образования Гиббса; $i=2$, $\Delta H^0(x)$ – стандартная энтальпия образования из элементов; $i=3$, $S^0(x)$ – абсолютная энтропия кристаллогидратов. Тогда, коэффициенты a_i (1) можно отождествить с соответствующими свойствами гидратов: a_1 – гидратная кристаллизуемость, a_2 – гидрофильность [1], a_3 – разупорядочение структуры при внедрении воды.

Таблица.

Гидрофильности (a_2 , кДж/моль) и кристаллографические радиусы катионов R (Ангстрем) для некоторых классов гидратов

	R	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻
Mn ²⁺	0.75	295.6		294.2	301.1
Sr ²⁺	1.21		294.3	301.5	298.5
Ba ²⁺	1.68			300.0	294.3
Cd ²⁺	1.03	298.0	299.4	294.1	296.1
Ca ²⁺	1.20	295.1	298.9	302.7	300.5
Cu ²⁺	0.81	301.0	300.8		300.6
Zn ²⁺	0.83	298.2	302.4	304.3	
Ni ²⁺	0.64	300.9			299.4
Fe ²⁺	0.69	297.4	320.8		302.8
Co ²⁺	0.73	297.9		302.8	300.1
Mg ²⁺	0.80	301.5	302.9	314.4	309.4

В таблице представлены коэффициенты a_2 для некоторых классов гидратов. Гидрофильности рассмотренных соединений (сульфаты, нитраты, хлориды и др.) анализировались в зависимости от размера катионных составляющих структуры. Методами линейной корреляции выявлено, что сродство к молекулам воды в гидратах увеличивается с уменьшением радиуса катионов. Использование иерархических агломеративных методов кластерного анализа показало, что основные группы подобия гидрофильности солей и минералов определяются радиусами катионных составляющих структуры. Например, практически для всех рядов гидратов выделяется группа «больших» катионов: Na, Ca, Cd, Sr и, в общем, кластеры формируются катионами с близкими кристаллографическими радиусами. На рис. 1 приведена дендрограмма связей для сульфатных гидратов.

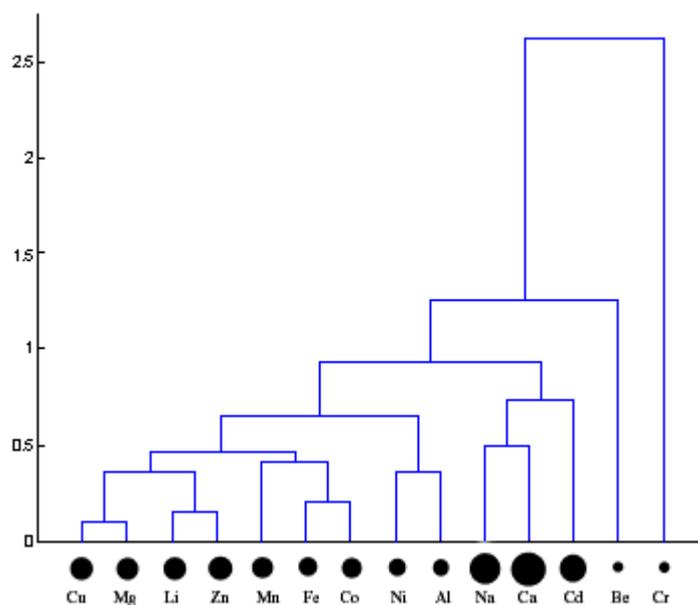


Рис.1. Дендрограмма связей гидрофильности сульфатных гидратов с радиусами катионов

Аддитивность свойств гидратной воды и корреляция термодинамических характеристик гидратов с размерами их структурных составляющих открывают возможности для оценки и прогноза физико-химических характеристик таких соединений.

Литература

1. Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. Thermodynamics of ice polymorphs and «ice-like» water in hydrates and hydroxides // Appl. Geochem., 2001, 16. PP. 161-181.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-2.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна