

ЧАСТОТЫ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ZrF_4 (ГАЗ) В СВЕТЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

И. Н. Годнев, А. М. Александровская и А. С. Свердлин

На основании расчета термодинамических функций ZrF_4 по критически сопоставленным значениям теплот сублимации и частот нормальных колебаний найдены значения последних ($\nu_1=635 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=178 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3=668 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4=190 \text{ см}^{-1}$), которые согласуются с наиболее достоверными термодинамическими данными.

1. Экспериментально определенное значение [1] частоты $\nu_4(F_2)$ газообразного тетрафторида циркония вызвало сомнение со стороны авторов таблиц JANAF [2], которые на основании термодинамических данных [3-6] и корреляции частот сходных молекул (тетрафторидов) вновь оценили все частоты нормальных колебаний ZrF_4 (газ). Однако эти результаты в связи с появлением работы Галкина и др. [7] и имеющимися данными по частотам ZrF_4 [8-11] (табл. 1) вызывают сомнение.

Таблица 1

Значения частот нормальных колебаний ZrF_4 (газ) (см^{-1})

| Частоты | Таблицы JANAF [2] | Бюхлер [1] | Цитировано в [8]* | Предсказано нами | | Рекомендуемые значения |
|--------------|-------------------|--------------|-------------------|-------------------|----------|------------------------|
| | | | | первая оценка [7] | [10, 11] | |
| $\nu_1(A_1)$ | 645 | — | 630 | 600—725 | 635 | 635 |
| $\nu_2(E)$ | 136 | — | 160 | 150—200 | 178 | 178 |
| $\nu_3(F_2)$ | 669 | 668 | 668 | ? | 670 | 668 |
| $\nu_4(F_2)$ | 145 | 190 ± 20 | 190 | 180—230 | 203 | 190 |

* Часть оригинальных работ опубликована в трудно доступных изданиях.

Ниже сообщается о критическом пересмотре указанных выше результатов [2] и о выборе более достоверных частот ZrF_4 (газ).

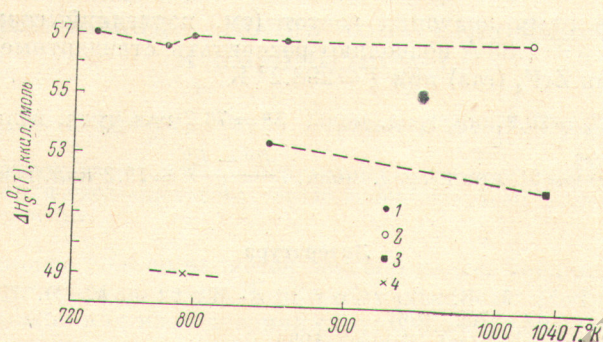
2. Авторы таблиц JANAF [2], проводя вычисления ΔH_s^0 (298.2° K) для ZrF_4 по II и III закону термодинамики и оценивая частоты (см. соответствующий столбец табл. 1), пришли к выводу, что наиболее удовлетворительными являются данные по давлению пара над твердым ZrF_4 , полученные в работах [4-6], и что данные Кантора с сотрудниками [3] находятся в противоречии с расчетами по II и III закону.

3. Покажем, что вывод авторов [2] о неудовлетворительности данных Кантора и др. [3] является весьма сомнительным, что подтверждается упомянутой выше работой Галкина и др. [7] по измерению давления пара ZrF_4 .

На рисунке нами проведено сопоставление всех имеющихся данных по теплотам сублимации ZrF_4 , причем последние были рассчитаны и нами на основании уравнения Клапейрона—Клаузиуса. Из рисунка следует, что, во-первых, данные Сенса с сотрудниками [4, 5], на которые опирались авторы [2], являются завышенными, во-вторых, ошибка в определении $\Delta H_s^0(T)$ является весьма значительной (ср. данные Акишина и др. [6] друг с другом или данные Сенса и др. [4, 5] с данными Галкина и др. [7]).

Из приведенного сопоставления следует, что наиболее правдоподобными являются результаты Кантора и др. [3]. Таким образом, проведенный авторами [2] пересмотр частот ZrF_4 нельзя считать удовлетворительным.

4. Естественно, что представляет интерес провести вычисления ΔH_S^0 (298° K) на основании опытных данных Бюхлера [1] и других предсказанных значений частот ZrF_4 [2, 10, 11]. Такие вычисления были проведены нами по II и III закону термодинамики на основании данных Кантора и др. [3] ($\Delta H_S^0(T) = 52.0$ ккал./моль, $T = 1032^\circ$ K).



Теплоты сублимации по данным разных авторов.

1 — [8], 2 — [4, 5], 3 — [3], 4 — [7].

Результаты этих вычислений представлены в табл. 2, из которой следует удовлетворительность значений частот Бюхлера [1] и наших данных [10, 11] и несогласованность результатов авторов [2] с более надежными измерениями [3].

Из изложенного следует, что, пока не проведены повторные измерения частот нормальных колебаний ZrF_4 , нет оснований для сомнений в значениях частот ν_3 и ν_4 , измеренных Бюхлером [1].

Таблица 2

Вычисление теплоты сублимации $\Delta H_S^0(298.2^\circ$ K) в ккал./моль по II и III закону термодинамики

| Используемые данные по частотам | III закон | II закон |
|--|-----------|----------|
| [2] | 59.3 | 56.1 |
| [10, 11] | 56.2 | 56.0 |
| Значения частот, приведенные в последнем столбце табл. 1 | 56.6 | 56.0 |

С другой стороны, проведенный нами анализ позволяет для ν_1 и ν_2 использовать наши значения [10, 11], найденные опубликованным ранее методом [12].

Таким образом, на основании имеющихся данных можно выбрать рекомендуемые значения всех частот ZrF_4 (газ). Они приведены в последнем столбце табл. 1.

5. Изложенное выше подтверждается и сравнительным вычислением энтропии $S_{\text{стат.}}^0(T)$ и $S^0(T)$ при средней температуре соответствующего интервала, в котором были проведены измерения давлений пара над твердым ZrF_4 [3-7].

Вычисление статистической энтропии ZrF_4 проводилось по частотам, приведенным в [2] и выбранным нами наиболее правдоподобным значениям частот (табл. 1). Межатомное расстояние Zr—F было принято равным $r = 1.89 \text{ \AA}$. Эта величина является средней из наиболее достоверных значений $r = 1.85 \text{ \AA}$ и $r = 1.94 \text{ \AA}$ и совпадает с данными [2]. Расчет $S^0(T)$ был выполнен на основании таблиц [2] для кристаллического состояния ZrF_4 и соответствующих давлений пара.¹

¹ См. также данные [14].

Из проведенного сравнительного расчета энтропии следует, что данные Галкина и др. [7] ($T_{\text{ср}} = 793^\circ \text{K}$) являются заниженными.

Рекомендованные нами значения частот дают $S^0_{\text{стат.}}(1032^\circ \text{K}) = 105.6$ кал./град. моль, которые хорошо согласуются со значением $S^0(1032^\circ \text{K}) = 105.2$ кал./град. моль, рассчитанным по давлению пара, измеренному Кантором и др. [3]. (У авторов [2] получается расходящееся значение $S^0_{\text{стат.}}(1032^\circ \text{K}) = 108.2$ кал./град. моль). Хотя последнее можно согласовать с расчетами на основании данных Акишина и др. [6] и Сенса и др. [4, 5], но эти данные, как это видно из рисунка, являются завышенными.

Выбранные нами значения частот (см. последний столбец табл. 1) и значение $r_{\text{Zr-F}} = 1.89 \text{ \AA}$ позволяют рассчитать стандартные термодинамические функции ZrF_4 (газ) при $T = 298.2^\circ \text{K}$:

$$C_p^0 = 20.9 \text{ кал./град. моль}, \quad S^0 = 76.2 \text{ кал./град. моль},$$

$$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T} = 61.0 \text{ кал./град. моль}, \quad \frac{H^0 - H_0^0}{T} = 15.2 \text{ кал./град. моль}.$$

Литература

- [1] A. Büchler, J. B. Berkowitz-Mattuck, D. H. Dugre. J. Chem. Phys., *34*, 2202, 1961.
- [2] JANAF, Thermochemical Tables, 1965.
- [3] S. Cantor, R. F. Newton, W. R. Grimes, F. F. Blankenship. J. Phys. Chem., *62*, 96, 1958.
- [4] K. A. Sense, M. J. Snyder, R. V. Filbert. J. Phys. Chem., *58*, 995, 1954.
- [5] K. A. Sense, C. A. Alexander, R. E. Bowman, R. V. Filbert, Jr. J. Phys. Chem., *61*, 337, 1957.
- [6] П. А. Акишин, В. И. Белоусов, Л. Н. Сидоров. Ж. неорг. хим., *8*, 1520, 1963.
- [7] Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, В. И. Тарасов, Ю. Д. Шишков. Ж. неорг. хим., *8*, 2021, 1963.
- [8] G. Nagatajap. Indian J. pure and appl. Phys., *2*, 205, 1964.
- [9] И. Н. Годнев, А. М. Александровская, И. В. Ригина. Опт. и спектр., *7*, 271, 1959.
- [10] А. М. Александровская, А. С. Свердлин, И. Н. Годнев, В. А. Лапин. Тез. докл. науч. конф. ИХТИ, *131*, 1966.
- [11] А. М. Александровская. Канд. дисс., Иваново, 1965.
- [12] И. Н. Годнев, А. М. Александровская. Опт. и спектр., *10*, 27, 1961.
- [13] В. П. Спиридонов. Вестн. МГУ. Химия, № 1, 113, 1968.
- [14] R. A. McDonald, G. C. Sinke, D. R. Stull. J. Chem. Eng. Data, *7*, 83, 1962.

Поступило в Редакцию 11 февраля 1970 г.