

Бо ҳуқуқи дастнавис



РУЗМАТОВА Гульноз Камоловна

**ҲОСИЛ КАРДАН ВА ХУСУСИЯТҲОИ
ТЕРМОДИНАМИКИИ ГИДРОФТОРИДҲОИ
S-ЭЛЕМЕНТҲО**

02.00.01 – химияи ғайриорганикӣ

**АВТОРЕФЕРАТИ
рисолаи илмӣ барои дарёфти
дараҷаи илмии номзади илмҳои химия**

Душанбе -2018

Рисолаи диссертатсионӣ дар кафедраи “Кимиёи умумӣ ва ғайриорганикӣ”-и Донишгоҳи Техникии Тоҷикистон ба номи М.С.Осимӣ иҷро карда шудааст.

Роҳбари илмӣ: доктори илмҳои химия, профессор, узви
вобастаи АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон
Бадалов Абдулхайр

Муқарризони расмӣ: доктори илмҳои химия, профессор, муовини
директор оид ба илм ва таълими Институти
химияи ба номи В.И. Никитини АИ
Ҷумҳурии Тоҷикистон
Абулҳаев Владимир Ҷалолович

номзади илмҳои химия, иҷрокунандаи вазифаи
дотсент, муовини ректор оид ба таълими
Донишгоҳи давлатии тиббии Хатлон
Ғафуров Бобомурод Абдуқаҳҳорович

Муассисаи пешбар: кафедраи «Кимиёи умумӣ ва ғайриорганикӣ»-и
Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба
номи Садриддин Айнӣ

Ҷимояи диссертатсия 2 майи соли 2018, соати 11⁰⁰ дар ҷаласаи Шӯрои
диссертатсионии 6Д.ҚОА-007 назди Институти кимиёи ба номи В.И.
Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон дар суроғай: 734063, ш.Душанбе,
к.Айни, 299/2. баргузор мегардад
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

Бо матни диссертатсия дар китобхонаи илмӣ ва сомонаи Институти
кимиёи ба номи В.И. Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон
www.chemistry.tj метавон шинос шуд.

Автореферат санаи “___” _____ соли 2018 ирсол карда шудааст.

Котиби илмии
Шӯрои диссертатсионӣ,
доктори илмҳои химия, дотсент



Обидов З. Р.

ТАВСИФИ УМУМИИ КОРИ ИЛМӢ

Мухимиятнокии мавзӯи тадқиқотӣ. Дараҷаи вусъатёбӣ бо доштани қобилияти захиравӣ ба қадри кофӣ аз ҷониби маъданҳои фтордошта, дорои сохтори беназири электронӣ ва фаъолнокии баланди кимиёвии атоми фтор барои истифодабарии васеи химиявии фтор асос мебошанд. Пайвастагиҳои дорои фтор дар соҳаи энергетикаи атомӣ, металлургияи сиёҳ ва ранга истифода бурда мешаванд. Онҳо бомуваффақият ба сифати оксидшавандаҳои сӯзишвориҳои мушакҳо, анодҳо ва электролитҳо дар манбаҳои кимиёвӣ мавриди истифода қарор гирифтаанд. Дар соҳаи электронӣ ва электротехникӣ, дар саноати оптикӣ, ҳангоми истехсоли баъзе намудҳои муайяни лазерҳо, люминофорҳо ва унсурҳои ҳассоси дастгоҳҳои дозиметрӣ, дар саноати дорусозӣ истифода мегарданд.

Дар ҷанбаҳои назариявӣ кимиёи фторидҳо дар ин марҳилаи рушд бо таҳлили ҳамаҷонибаи сохт, ҳосият ва қобилияти реаксионии фтори атомӣ ва ионӣ, гидрофторидҳо-анионҳо, фторидҳои лаппишӣ-пайдоишии эксимерӣ, пайвастагии фтор бо бор, пайвастагиҳои фтордори ҳароратбаланди фтороорганикӣ вобаста мебошанд. Дар робита ба ин, омӯзиши проблемаи таъсири мутақобилаи моддаҳои ҳалшаванда ва ҳалкунанда, махсусан ғайриобӣ, хеле муҳим аст.

Кори илмии мазкур ба масъалаҳои воқеии кимиёвии фтор - омӯзиши устуворнокии ҳароратӣ ва хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои литий, натрий ва калий, гузаронидани таҳлили низомноки хусусиятҳои ҳароратӣ ва термодинамикии гидрофторидҳои s-элементҳои ҷадвали элементҳои химиявии Д.И. Менделеев бахшида шудааст.

Ҳадафи тадқиқот.

Ҳадаф ва вазифаи тадқиқот таҳияи шароитҳои муносиби ҳосил намудан, таҳлили устуворнокии ҳароратӣ, муайян намудани хусусият ва фосилаи ҳароратии ҷараёни тақсимшавии ҳароратӣ ва хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои литий, натрий, калийи таркибҳои гуногун мебошад. Баҳисобгирии хусусиятҳои монанди элементҳои вазнинтарини гуруҳи I. Гузаронидани таҳлили муқоисавии ҳосиятҳои физикию кимиёвӣ ва термодинамикии гидрофторидҳои s-элементҳо ва ошкор намудани муқарраротҳои дитаргуншавии онҳо, ҳам дар ҳудуди зергуруҳҳо ва ҳам дар байни гуруҳҳои I ва II.

Вазифаҳои асосии рисолаи илмӣ:

- ҳосил намудани гидрофторидҳои литий, натрий ва калий;
- омӯзиши устуворнокии ҳароратии гидрофторидҳои литий, натрий ва калий, муайян намудани ҳосият, фосилаи ҳароратии ҷараён ва хусусиятҳои термодинамикии раванди тақсимшавӣ аз ҳарорат;
- муайян намудани хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои литий, натрий ва калий, гузаронидани таҳлили бонизоми хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои металлҳои ишқорӣ, инчунин ошкор намудани муқарраротҳои дигаргуншавии хусусиятҳои термодинамикии ин

пайвастагиҳо дар ҳудуди зергуруҳ;

- гузаронидани таҳлили муқоисавии тағйирёбии хусусиятҳои физикӣ-кимиёвӣ ва термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои I ва II гуруҳ.

Навоварии илмӣ.

Шароитҳои муносиб ва энталпияи ҷараёни ҳосил намудани гидрофторидҳои литий, натрий ва калий, дигидрофторидҳои натрий, калий ва тетрагидрофториди калий бо таъсири мутақобилаи карбонатҳои онҳо бо маҳлули кислотаи фториди концентратсияҳои гуногун, муайян карда шуданд.

Устуворнокии ҳароратӣ омӯхта шуда, хусусиятҳои термодинамикӣ ҳангоми ҷараёни тақсимшавии ин пайвастагиҳо аз ҳаррат, хусусият ва нақшаи кимиёвии раванд, инчунин ҳарорати ҷараёни раванд муайян карда шуданд.

Барои гидрофторидҳои литий, натрий, калий дигидрофторидҳои натрий, калий ва тетрагидрофторидҳои калий хусусиятҳои термодинамикӣ муайян карда шуданд, ки дар асоси он тавассути истифодабарии усулҳои нимэмпирикии ҳисобкунии муқоисавӣ барои гидрофторидҳои ҳамаи металлҳои ишқорӣ хосиятҳои термодинамикӣ муайян карда шуданд.

Барои гидрофторидҳои металлҳои ишқорӣ вобастагии тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикӣ дар ҳудуди гуруҳ муайян карда шуданд. Нишон дода шудааст, ки бо афзун гардидани рақами тартибии металлҳои ишқорӣ устуворнокии ҳароратӣ ва термодинамикӣ дар байни гидрофторидҳои шабеҳи гуруҳҳои I ва II меафзояд.

Муҳимияти амалии кор

Маълумотҳои ба даст оварда оид ба хусусиятҳои термодинамикӣ ва устуворнокии ҳароратии гидрофторидҳои литий, натрий ва калий барои истифодабарии васеи илман асосноккардашудаи ин пайвастагиҳо дар соҳаҳои техникаҳои муосири ва технологияҳои пешрафта мусоидат хоҳад кард. Хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои муайяншуда маводи маълумотномавино ташкил менамоянд ва бонки андозаҳои термодинамикиро бо маълумотҳои нав пурра менамоянд. Натиҷаҳои кори мазкур истифода бурда мешаванд ва метавонанд дар тадқиқотҳои илмӣ ва раванди таълим ҷорӣ карда шаванд (Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, Донишгоҳи техникии Тоҷикистон, Пажӯҳишгоҳи кимиёвии Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон ва ғайра).

Муқаррароти ба химоя пешниҳодардида:

- шартҳо ва энталпияи ҷараёни ҳосил намудани гидрофториди литий, натрий ва калий бо таъсири мутақобилаи карбонатҳои онҳо бо маҳлули кислотаи фторид, вобастагии таркиби гидрофторидҳо аз концентратсияи кислота;

- устуворнокии ҳароратии гидрофторидҳои таркиби $M_nF_{(n+1)}$ ($n=1, 2$ ва 4), фосилаи ҳарорат, нақшаи кимиёвӣ ва хусусиятҳои термодинамикӣ дар давраи тақсимшавии онҳо аз гармӣ;

- тибқи натиҷаи озмоишҳо муайян намудани хусусиятҳои

термодинамикии гидрофторидҳо ва дар асоси он ҳисоб кардани арзишҳои хосиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои ҳамаи элементҳои гуруҳи I ;

- муқаррар намудани қоидаҳои тағйирёбии хусусиятҳои ҳароратӣ ва термодинамикии таркибҳои ба ҳам монанд, вобаста аз табиати катионҳои металлҳо дар ҳудуди гуруҳи I, инчунин байни гуруҳҳои I ва II.

Шарҳи мавзӯ.

Қисматҳои асосии рисолаи илмӣ муаррифӣ ва муҳокима карда шудаанд:

- конференсияҳои **байналмилалӣ** илмӣ ва мактабҳо: «Дурнамои рушди илм ва маориф дар асри XXI» (Душанбе, ТТУ, с.2008); "Термодинамикаи кимиёвӣ дар Русия" - XVII (Қазон, с.2009), - XVIII (Самара, с.2011), - XIX (Москва, с.2013); "Химияи пайвастагиҳои мутобиқатнокӣ" - XXV (Русия, Суздал, с.2011); "Синтез, тақсимкунӣ ва омӯзиши хусусиятҳои маҷмаавии пайвастагиҳои нави фаъоли биологӣ" (Душанбе, ТНУ, с.2011); "Дурнамои илм ва техника" (Прага, с.2011); "Мактаби байналмилалӣ физикию гармӣ" (Душанбе, с.2012, с.2016); "Таҳлили ҳароратӣ ва калориметрияв" (Русия, СПбПУ, с.2016); XVI Конфронси байналмилалӣ илмӣ «Кимиё ва экологияи муҳандисӣ» (Қазон, 2015; Душанбе, ДМТ, с.2017).

- Конференсияҳои илмӣ **ҷумҳуриявӣ**: "Мушкilotҳои кунунӣ дар соҳаи кимиё, технологияҳои кимиёвӣ ва металлургӣ" (Душанбе, ДМТ, с.2009 ва с.2011); "Кимиё: тадқиқот, таълим ва технология", ки ба "Соли маориф ва донишҳои техникӣ" бахшида шудааст (Душанбе, ДМТ, с.2010, с.2011);

- семинарҳои илмӣ факултети технологияҳои кимиёвӣ ва металлургӣ, инчунин конференсияи илмӣ-ҳисоботии ҳайати профессорӣ - омӯзгории Донишгоҳи техникӣ Тоҷикистон (Душанбе, с.2006-2016).

Нашрияҳо.

Натиҷаҳои асосии рисолаи илмӣ дар 37 мақолаҳои илмӣ, аз ҷумла 7 мақола дар маҷаллаҳои илмӣ аз ҷониби КОА–и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия гардида ва дар маводҳои 30 конференсия ва семинарҳои байналхалқӣ ва ҷумҳуриявӣ ба чоп расидаанд.

Ҳиссаи шахсии муаллиф дар таҳлил ва ҷамъбасти намудани маълумотҳои адабиётӣ, муайян намудани мақсад ва усулҳои ҳалли вазифаҳои дар кор дарҷгардида, дар омодагӣ ва гузаронидани тадқиқотҳои таҷрибавӣ, коркард, таҳлил ва нашр кардани натиҷаҳои ҳосилгардида, тавсифи муқарраротҳо ва хулосаҳои асосии рисолаҳо иборат мебошад.

Ҳаҷм ва сохтори рисолаи илмӣ.

Рисолаи илмӣ дастнависи дар 125 саҳифаи матни компютерӣ буда, аз муқаддима, се боб, хулоса, хулосаҳои умумӣ ва рӯйхати адабиётҳои истифодашуда иборат мебошад. Кор бо 29 тасвирҳои нишон дода шудааст ва 47 ҷадвалро дар бар мегирад. Рӯйхати адабиёт аз 144 номгӯи библиографӣ иборат мебошад.

МАЪЛУМОТИ МУХТАСАРИ КОР

Дар муқаддима муҳимияти мавзӯ ва объекти тадқиқот асоснок карда шудааст, инчунин ҳадафҳо ва вазифаҳо таҳия шуда, муҳимиятнокии илмӣ ва амалии кор инъикос карда шудаанд.

Дар боби якум таҳлили адабиёт оид ба кимиёи фтор гузаронида шуда, хосиятҳои махсуси фториди ҳидроген ҳамчун ҳалқунандаи ғайриобӣ ва маҳлули обии он ишора карда мешаванд. Маълумот дар бораи диаграммаи ҳолати дунизомӣ (MF_n-HF) ва сенизомӣ (MF_n-HF-H_2O) бо иштироки M – металлҳои гуруҳи I ва II, шароити ташаккули гидрофторидҳои гуногунтаркиб $MH_nF_{(n+m)}$ ($n=2, 3, 4$ ва $m=1, 2$) ифода ёфтаанд. Маълумотҳо дар бораи сохтор, хосиятҳои физикию кимиёвӣ, ҳароратӣ ва термодинамикии гидрофторидҳои гуруҳҳои I ва II оварда шудаанд. Нокифоя будани маълумот дар бораи ин хусусиятҳои гидрофторид барои ошкор намудани муқаррарот дар тағйирёбии онҳо қайд карда шудааст.

Дар боби дуюм маълумотҳо оид ба усулҳои ҳосил намудан ва таҳлили гидрофторидҳои металлҳои ишқорӣ, ки бо усулҳои озмоишии тадқиқотӣ - ҳалшавии калориметрӣ ва тензиметрӣ бо мембранаи сифр-манометр истифода бурда мешаванд. Усулҳои омодаسازی ва коркарди маълумот тавсиф карда шудаанд.

Синтез ва таҳлили гидрофторидҳои литий, натрий ва калий

Синтези гидрофторидҳои литий, натрий ва калий таркибҳои гуногун аз ҷониби мо бо таъсири мутақобилаи карбонатҳои ин металлҳо бо маҳлули кислотаи фториди концентратсияҳои мухталиф иҷро карда шудаанд. Маҳлулҳои концентратсияи мувофиқи кислотаи фторидӣ аз 45% кислота бо омезиши оби софкардашуда ҳосил карда шудааст.

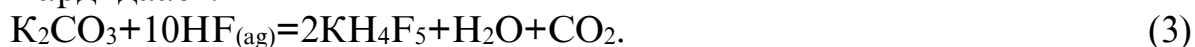
Моногидрофторидҳои металлҳои ишқорӣ таркиби MHF_2 (M - Li, Na ва K) тавассути таъсири мутақобилаи карбонатҳои металлҳои мазкур бо маҳлули 30% кислотаи фторид мувофиқи нақшаи мазкур ҳосил гардидаанд:



Дигидрофториди металлҳои ишқорӣ таркибии MH_2F_3 (M - Na ва K) бо роҳи таъсири мутақобилаи карбонатҳои металлҳои ишқорӣ бо 40% маҳлули кислотаи фторид тибқи нақшаи мазкур синтез карда шудаанд:



Тетрагидрофториди калий таркиби KH_4F_5 тавассути ҳалқунии карбонати калий дар маҳлули 45% кислотаи фторид тибқи нақшаи мазкур ҳосил гардидааст:



Гидрофторидҳои ҳосилгардида дар маҳлули 40% -и кислотаи фторид ҳал карда шуда, бо маҳлули этанол шуста шуданд ва дар вакуум дар ҳарорати $T = 290-330$ K хушк карда шуданд.

Таҳлили кимиёвӣ бо усули изотермикии ҳалшаванда бо таҳлили давравӣ аз рӯи Скрейнемакерс гузаронида шудааст. Таркиби фториди ҳидроген дар марҳилаҳои саҳт ва моеъ бо муайян намудани миқдори моддаҳои маҳлул (титрование) бо ишқор, инчунин бо андозагирии тензиметрикии миқдорӣ муайян карда мешавад. Таркиби фторидҳои металлҳои ишқорӣ аз тарафи титронии комплексонометрикӣ бо трилони Б (ҳангоми $pH = 10$) дар ҳузури эрихромаҳои сиёҳ муайян карда мешавад.

Натиҷаҳои тадқиқотҳо оид ба муайян намудани таркиби гидрофторидҳои металлҳои ишқорӣ дар ҷадвали 1 оварда шудаанд.

Усулҳои таҷрибавӣ ва ҳисобкунӣ

Ченкунии энталпияи равандҳои кимиёвии ҳалшавӣ, ки дар системаҳои омӯхташуда рух медиҳанд, бо усули калориметрии ҳалкунӣ дар муқаррароти дигар кардан бо пардаи изотермӣ муайян карда мешаванд. Гуруҳи калориметрӣ зарфи Дюарро тасвир менамояд, ки барои кор бо объектҳои тадқиқотии мо мутобиқ карда шудааст. Ҳамаи сатҳи дохилии гуруҳ бо қабатҳои парафинӣ фаро гирифта шудааст. Таҷҳизотҳо барои кори намунавӣ ва гузаронидани озмоишҳои калориметрӣ аз тефлон сохта шудаанд. Дар термостат ҳарорати 298 К бо дақиқии 0,05С дараҷа нигоҳ дошта шуд.

Ҷадвали 1 – Натиҷаҳои таҳлили гидрофторидҳои металлҳои ишқорӣ

Гидро-фторидҳо	Вазн%, назария		Вазн%, ҳосил шуд			
			HF	MeF	Тензиметрияҳо	
	HF	MeF			HF	MeF
LiHF ₂	43,533	56,467	42,635	56,845	44,405	55,54
NaHF ₂	32,271	67,729	35,087	64,755	33,515	66,451
NaH ₂ F ₃	49,795	51,205	51,467	48,235	48,853	51,147
KHF ₂	25,615	74,385	25,085	74,565	24,845	75,155
KH ₂ F ₃	40,784	59,216	41,478	58,122	41,460	57,852
KH ₄ F ₅	57,522	42,478	56,132	42,248	55,945	43,650

Ченкунии тағйирёбии ҳарорат дар гуруҳи калориметрӣ бо ёрии термистори тамғаи ММТ- 4 бо бузургии муқовиматии 22 кОм сурат гирифтааст. Дараҷабандии калориметр бо қувваи электрикӣ ва моддаҳои номаълум - хлориди калий иҷро карда шудааст.

Раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои металлҳои ишқорӣ бо усули тензиметрии дорой мембранаи сифр-ҳароратсанҷ омӯхта шудааст. Мембрана аз шишаи тамғаи “пирекс” сохта шуда, имкон медиҳад, ки ченкунии пайвастагиҳои фтордор то ҳарорати 700 К гузаронида шаванд. Дурустии ченкунии фишор то ± 1 мм сутуни симобӣ, ҳарорат $\pm 0,5$ °дараҷаро ташкил медиҳад.

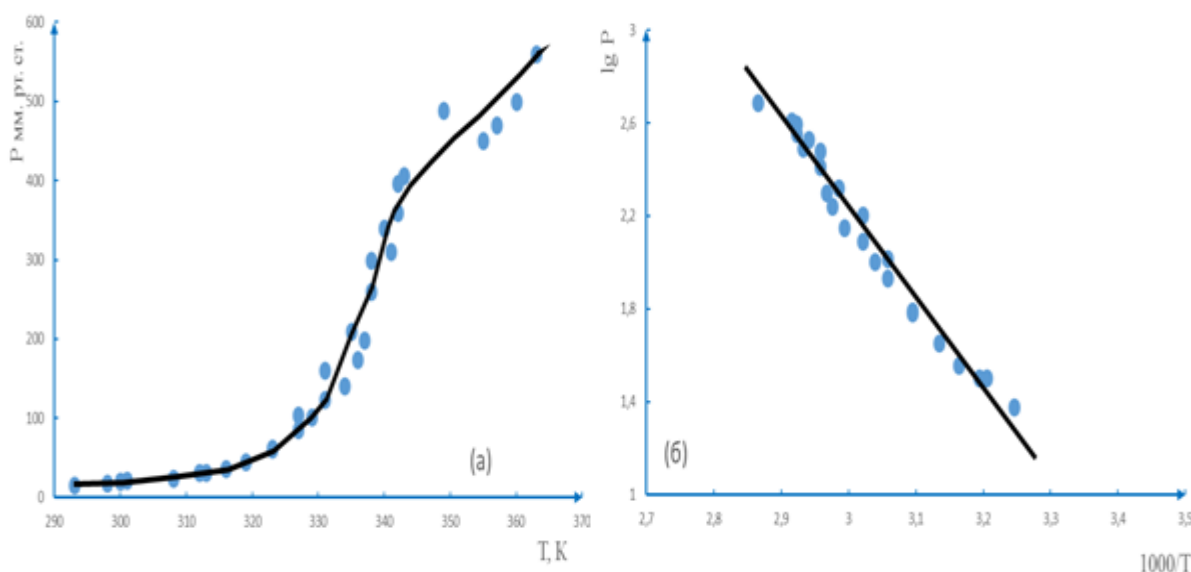
Барои таҳлили низомнокӣ ва арзёбии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои гуруҳи I ва муқоисакунии онҳо бо пайвастагиҳои ба гуруҳи II мухталиф, аз ҷониби мо ба таври васеъ усулҳои таҷрибавии

ҳисобкуниҳои муқоисавӣ тибқи М.Х. Карапетянс ва фарқиятҳо тибқи В.А. Киреев истифода бурда шуданд.

Дар боби сеюм натиҷаҳои тадқиқотҳои озмоишӣ оид ба ҷараёни тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои литий, натрий ва калий бо усули тензиметрӣ оварда шудааст. Маълумотҳои муайян намудани калориметрии ҷараёни энталпияи таъсири мутақобилаи карбонатҳои ин металлҳо бо маҳлули кислотаи фторид. Натиҷаҳои таҳлили бонизоми иттилоотӣ бо устуворнокии ҳароратӣ ва хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳҳои I ва II, инчунин ошкор гардидани муқаррароти тағйирёбии ин хусусиятҳо дар дохили гуруҳҳо ва байни гуруҳҳо оварда шудаанд.

Тадқиқоти раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I бо усули тензиметрӣ

Гидрофторидҳои литий, натрий ва калий, ки бо усули дар боло овардашуда ба даст оварда шудаанд, дар камераи мембранавӣ зери ҳарорат таҳти тақсимшавӣ қарор дода шуданд. Вобастагии хати қачи фишори буғ аз ҳарорати (барограмма) дар шароитҳои баробар ҳосил гардидаанд. Барои ноил гардидан ба баробарӣ дар низоми тадқиқот ҳар як нуқтаи мавҷнокӣ рамзӣ дар барограмма на камтар аз чор соат нигоҳ дошта шуд. Баробарӣ дар низом санҷида мешавад, ҳам дар сурати гашти рости барограмма (гармкунӣ), ҳам ҳангоми баръакс (сардшавӣ), ки хусусияти монанд доранд, фосилаи ҳарорати ҷараёни раванд муайян карда шуданд. Ба сифати намуна дар тасвири 1а барограммаи раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофториди натрий таркиби NaN_2F_3 оварда шудааст. Гузариши барограммаи ҷараён ба хати соддаи васеъшавии газӣ (қитъаи сеюм) ҷиҳати ба охир расидани ҷараён шаҳодат медиҳад,

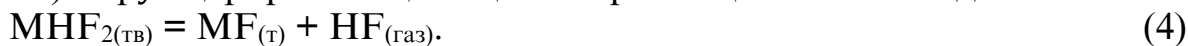


Тасвири 1 - Барограмма (а) ва вобастагии $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$ (б) ҷараёни тақсимшавии ҳароратии гидрофториди таркиби NaN_2F_3 .

Маълумотҳои барограмма, ки дар намуди $\lg P_{HF} = f\left(\frac{1}{T} \cdot 10^3\right)$ (тасвири 1б) пешниҳод карда шудаанд, бо усули камтарини квадратӣ бо истифодабарии t-андозаҳои коэффитсиенти Студент хангоми сатҳи эътимоднокии 95% коркард карда шудаанд.

Дар асоси маълумотҳои термогравиметрӣ, таҳлили кимиёвӣ ва тадқиқотҳои миқдории тензиметрикӣ нақшаи кимиёвии ҷараёни тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои омӯхташуда таҳия шудааст.

Муайян карда шудааст, ки гидрофторидҳои таркиби MHF_2 (M – Li, Na ва K) аз рӯи ҳарорат тибқи нақшаи зерин тақсим мешаванд:



Раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои таркиби MH_2F_3 (дар ин ҷо M - Na ва K) тибқи нақшаи зерин ҷараён мегирад:



Полигидрофториди калийи таркиби KH_4F_5 аз рӯи ҳарорат бо усули зерин тақсим карда мешавад:



Тадқиқоти калориметрии раванди истехсоли гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I

Тадқиқотҳо раванди таъсири мутақобилаи карбонатҳои элементҳои гуруҳи I бо маҳлули кислотаи фториди концентратсияҳои гуногун бо мақсади муайян кардани шароитҳои муносиб барои дарёфти гидрофторидҳо ва ченкунии энталпияи ҷараён гузаронида шуданд. Тадқиқотҳо бевосита дар калориметри ҳалқунанда гузаронида шуданд.

Таъсири мутақобилаи карбонати литий бо маҳлули кислотаи фторид

Раванди таъсири мутақобилаи Li_2CO_3 бо маҳлули кислотаи фторид мутобиқи нақшаи ҷорӣ (1) ҷараён мегирад. Шароитҳои гузаронидан ва натиҷаҳои тадқиқотии калориметрӣ дар раванди мазкур дар ҷадвали 2 оварда шудаанд.

Ҷадвали 2 – Шароитҳо ва энталпияи реаксияи таъсири мутақобилаи карбонати литий бо маҳлули кислотаи фторид

C, ваз%	Вазн, г	ΔR , Ом	Q, Ҷ	ΔH_{298}^0 , кҶ·мол ⁻¹	
				Таҷрибавӣ	миёна
10%	0,286	16,06	131,7	34,06	38,4±5,6
	0,403	29,34	240,3	44,08	
	0,393	23,77	194,6	36,66	
20%	0,402	25,08	186,0	34,24	35,1±3,0
	0,381	25,81	191,5	38,17	
	0,290	17,81	132,1	33,66	

35%	0,145	17,36	114,8	58,62	63,6±5,0
	0,163	21,53	142,7	64,64	
	0,167	20,66	137,2	60,04	
	0,146	20,96	138,3	68,2	
40%	0,201	25,55	184,0	68,22	61,8±6,2
	0,273	34,99	259,2	65,81	
	0,245	21,58	163,8	56,51	
	0,266	27,53	205,8	57,36	
45%	0,118	10,73	80,2	50,36	52,8±3,8
	0,208	20,09	150,1	53,34	
	0,266	26,82	200,4	55,82	
	0,245	22,81	170,4	51,51	

Мушоҳидаҳои муоинашаванда нишон медиҳанд, ки дар чунин шароит дар зарфи калориметрӣ таҳшин ба вуҷуд намеояд. Дар шароитҳои мазкур, на фториди литий ва на гидрофториди литий ҷудо намешавад. Бинобар ин, навбати дуҷоми озмоишҳои калориметрӣ мо бо ёрии фториди литий, ки қаблан ба система барои ба ҳолати ғализӣ овардани маҳлул ба он ворид намуда будем, гузаронидем. Натиҷаҳои ин ченакҳо дар ҷадвали 3 нишон дода шудаанд.

Ҷадвали 3 – Шароитҳо ва энталпияи реаксияҳо таъсири мутақобилаи Li_2CO_3 бо маҳлули концентратсиякунонидашудаи кислотаи фторид

C, ваз%	Вазн, г	ΔR , Ом	Q, Ҷ	ΔH_{298}^0 , кҶ·мол ⁻¹	
				таҷриба	миена
40%	0,117	25,71	191,4	121,50	121,55±3,2
	0,133	28,85	214,7	119,45	
	0,129	28,74	214,0	122,55	
	0,102	22,90	170,5	124,27	
	0,117	25,33	191,4	118,95	
41%	0,134	25,89	188,8	107,17	109,66±5,0
	0,097	19,16	143,4	109,75	
	0,136	26,33	196,9	107,46	
	0,094	29,40	145,2	114,10	
	0,101	20,00	149,7	109,39	
	0,146	29,03	217,3	110,29	
45%	0,139	31,65	236,7	128,27	131,0±3,0
	0,101	20,00	145,6	134,10	
	0,125	28,42	212,5	129,03	
	0,107	29,57	211,1	132,71	
	0,108	20,09	150,1	133,14	
	0,166	26,82	200,4	132,62	

Ҳангоми реаксияи карбонатҳои металлҳои ишқорӣ, аз ҷумла карбонати литий, бо кислотаи фторид оксиди карбон (IV) хорич мешавад. Газ фазои реаксияро тарк намуда, миқдори муайяни гармиро ба худ мегирад. Миқдори гармии гирифташударо метавон бо формулаи $-\Delta pRT$ ба

хисоб гирифт. Иҷозат дода шудааст, ки ин самара бо гармӣ баробар карда мешавад ва хангоми таъсири мутақобилаи оби ҳосилгардида бо кислотаи фторид дар таҷрибаҳои калориметрӣ чудо мегардад.

Мумкин аст ин самаранокиҳои гармӣ, ки аломатҳои гуногун доранд, вале ба андозаи мутлақ ба ҳам наздик мебошанд, ҳамдигарро баробар мекунанд.

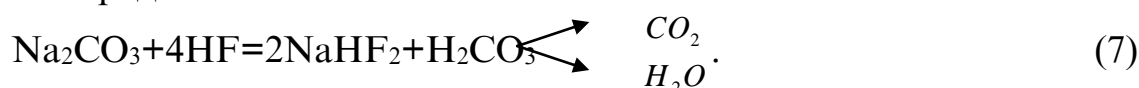
Таъсири мутақобилаи карбонати натрий бо маҳлули кислотаи фторид

Раванди таъсири мутақобилаи карбонати натрий бо маҳлули кислотаи фториди концентратсияҳои гуногундошта (10-45 ваз%) мувофиқи усули дар боло зикргардида гузаронида шудааст. Натиҷаҳои маҷмӯӣ оид ба ченаки энталпияи ҷараёни мазкур дар ҷадвали 4 оварда шудаанд.

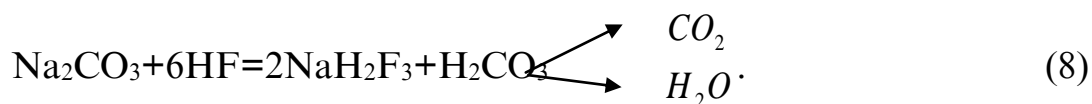
Ҷадвали 4 – Энталпияи ҷараёни таъсири мутақобилаи Na_2CO_3 бо маҳлули кислотаи фториди концентратсияҳои гуногун

С, ваз%	Вазни Na_2CO_3 , г	и таҷриба	Тағйирёбии муқовимати термистор, Ом	Миқдори гармии ҷудогардида, Ҷ	Арзиши миёна- ΔH_{298}^0 , кҶ·мол ⁻¹
10	0,28-0,47	4	24,63-44,59	224,00-365,20	59,87±0,41
20	0,29-0,40	10	21,86-41,63	131,60-317,90	58,27±0,47
30	0,14- 0,17	4	17,36-21,53	114,80-132,20	58,87±0,39
40	0,22-0,27	4	52,31-61,21	391,20-457,70	117,57±0,47
45	0,11-0,27	4	23,93-59,81	178,40-446,84	117,48±0,49

Тадқиқоти раванди таъсири мутақобилаи карбонати натрий бо маҳлули кислотаи фториди концентратсияҳои гуногундошта нишон медиҳад, ки реаксияи энталпиявӣ аз концентратсияи кислота хусусияти думарҳилавӣ дорад ва вобаста мебошад. Хангоми концентратсияи пасти маҳлули кислотаи фторид (камтар аз 30 вазн %) бузургии энталпияи раванд ба ҳисоби миёна ба $\Delta H = -59 \pm 0,9$ кҶ/мол баробар аст, дар як хати рост дар ҳудуди иштибоҳи таҷриба ҷойгир шудааст. Энталпияи раванд хангоми концентратсияҳои нисбатан баландтарини кислотаи фторид (беш аз 40 вазн%) тақрибан 3 баробар афзоиш меёбад ва андозаи миёнаи баробар ба $\Delta H_{298}^0 = -117,53 \pm 0,5$ кҶ/молро дорад. Ҷараён хангоми концентратсияҳои пасти кислотаи фторид бо ташаккули гидрофториди натрий тибқи нақша сурат мегирад:



Хангоми концентратсияҳои баланди (> 40%) маҳлули кислотаи фторид раванди ба вуҷуд омадани дигидрофториди натрий мувофиқи нақшаи зерин сурат мегирад:



Таъсири мутақобилаи карбонати калий бо маҳлули кислотаи фторид

Натиҷаҳои озмоишҳо оид ба муайян намудани самарҳои гармии реаксияи ҳалшавии карбонати калий дар кислотаи фторидии (ҷадвали 5) концентратсияҳои гуногундошта хусусияти семарҳилавӣ доштани ҷараёни равандро нишон медиҳанд. Аз маълумотҳои дар ҷадвали 6 овардашуда маълум мегардад, ки ҳангоми концентратсияҳои маҳлулҳои кислотаи фторид аз 30 вазн % пасттар энталпияи раванди тадқиқотӣ бо ҳам наздик мебошанд ва $\Delta H = -58,51 \pm 2,51$ кҶ/молро ташкил медиҳад. Ҳангоми концентратсияҳои 35, 40 ва 43 вазн% маҳлули кислотаи фторид бузургии энталпияи ҷараён зиёдтар мебошанд ва ба $\Delta H = -105,50 \pm 5,16$ кҶ/мол баробар мебошанд. Ҳангоми концентратсияи кислотаи фторид 45 вазн % энталпияи раванд $\Delta H = -156,15 \pm 3,46$ кҶ/молро ташкил медиҳад.

Ҷадвали 5 – Энталпияи ҷараёни таъсири мутақобилаи K_2CO_3 бо маҳлули кислотаи фторидии концентратсияи гуногундошта

С, ваз%	Вазни K_2CO_3 , Г	Миқдор и таҷрибаҳ	Тағйирёбии муқовимати термистор, Ом	Миқдори гармии ҷудогардида, Ҷ	Бузургии миёна- ΔH_{298}^0 , кҶ·мол ⁻¹
20	0,20-0,62	9	10,41-32,44	76,4-238,2	55,97±4,5
30	0,26-0,35	10	19,53-25,09	117,5-151,0	61,04±6,8
35	0,24-0,31	7	24,25-30,01	184,8-218,6	100,1±7,2
40	0,29-0,41	9	29,94-43,77	222,9-325,8	105,6±8,1
43	0,20-0,21	11	24,08-25,82	155,1-164,4	110,8±3,4
45	0,29-0,31	11	43,86-46,77	328,0-349,8	156,2±4,7

Дар асоси маълумотҳои озмоишӣ оид ба энталпияи раванди таъсири мутақобилаи карбонати калий бо маҳлули кислотаи фторидии концентратсияҳои гуногундошта, маълумотҳо аз адабиётҳо ва натиҷаҳои таҳлилҳои кимиёвӣ ба чунин хулоса омадан мумкин аст, ки ҳангоми концентратсияҳои гуногун маҳлули кислотаи фторид, чунин ҷараён мегирад:

- ҳангоми $C < 30$ ваз% - аз рӯи нақшаи (1) бо ба вуҷуд омадани KHF_2 ;
- ҳангоми $C = (35-45)$ ваз% - аз рӯи нақшаи (2) бо ба вуҷуд омадани KH_2F_3 ;
- ҳангоми $C = 45$ ваз% - аз рӯи нақшаи (3) бо ба вуҷуд омадани KH_4F_5 .

Хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои Li, Na ва K

Тадқиқотҳо ҷиҳати муайян намудани хусусиятҳои ҳароратӣ ва термодинамикии гидрофторидҳои литий, натрий ва калий тавассути ду усули озмоишии аз яқдигар вобастанабуда - тензиметрӣ бо сифр-манометри мембранавӣ ва калориметрии ҳалкунанда гузаронида шуданд.

Бо усули тензиметрӣ раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои металлҳои ишқорӣ омӯхта шуда, муодилаҳои барограммаҳо бароварда шуданд ва дар асоси он хусусиятҳои термодинамикии раванди тақсимшавии ҳароратии объектҳои тадқиқотӣ муайян карда шуданд. Натиҷаҳои тадқиқот дар ҷадвали 6 нишон дода шудааст.

Ҷадвали 6 – Муодилаи барограммаҳо ва хусусиятҳои термодинамикии ҷараёни тақсимшавии гидрофторидҳо

Гидрофторидҳо	Муодилаи $\lg P_{ам} = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$			Хусусиятҳои термодинамикӣ		
	A	B	ΔT , К	ΔH^0 , кҶ/мол	ΔS^0 , Ҷ/мол·К	ΔG^0 , кҶ/мол
LiHF ₂	2,73±0,1	7,27±0,2	298-385	52,2±2	138,4±7	10,9±2
NaHF ₂	5,59±0,7	4,34±0,4	310-380	160,6±3	120,0±8	64,8±4
NaH ₂ F ₃	5,48±0,5	7,89±0,7	220-360	104,9±2	157,9±6	27,5±3
KHF ₂	5,23±0,5	3,39±0,7	430-503	80,0±3	126,1±6	42,2±3
KH ₂ F ₃	4,38±0,5	3,69±0,6	350-403	83,8±3	165,6±6	57,3±3
KH ₄ F ₅	4,63±0,5	12,1±0,8	300-350	88,7±3	186,8±10	3,3±0,5

Дар натиҷаи гузаронидани тадқиқотҳои калориметрӣ бузургиҳои энталпияи ҷараёни таъсири мутақобилаи карбонати металлҳои ишқорӣ - литий, натрий ва калий бо маҳлули кислотаи фторид (Ҷадвали 7) муайян карда шуданд.

Тибқи маълумоти ҷадвалҳои 6 ва 7, инчунин андозаҳои маълумотномавии хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои инфиродӣ, ки дар низоми баррасишаванда иштирок менамоянд (Ҷадвали 8), бузургии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои литий, натрий ва калий, ки дар ҷадвали 9 оварда шудаанд, муайян карда шуданд. Бузургии энталпияи ба вучуд омадани гидрофторидҳо, ки бо усулҳои мустақил ҳосил гардидаанд, хеле хуб ба ҳамдигар мувофиқакарда мебошанд. Номутобиқати натиҷаҳо дар ҳудуди камтар аз ± 5% вучуд дорад. Танҳо барои гидрофторидҳои натрий ва калий таркиби MF₂ андозаҳои пасти бузургии энталпияи ташаккул, ки бо усули калориметрӣ ҳосил гардидаанд, ба мушоҳида мерасад.

Ҷадвали 7– Шароитҳо ва энталпияи реаксияҳо байни карбонатҳои металлҳои ишқорӣ ва маҳлулҳои кислотаи фторидӣ

Me ₂ CO ₃	Δm намак, г	Миқдори таҷрибаҳо	C, ваз % маҳлули HF	Андозаи миёнаи ($-\Delta H_{298}^0$) раванд, кҶ/мол
Li ₂ CO ₃	0,09-0,15	4-7	40-45	120,7±11,0
Na ₂ CO ₃	0,15-0,47	4	10-30	59,0±0,9
Na ₂ CO ₃	0,12-0,27	4	40, 45	117,5±0,5

K ₂ CO ₃	0,20-0,62	9, 10	20, 30	58,5±2,5
K ₂ CO ₃	0,20-0,41	7, 12	35, 40, 43	105,5±5,2
K ₂ CO ₃	0,29-0,31	14	45	156,2±4,7

Ҷадвали 8 - Андозаҳои маълумотномавии хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои дар баҳисобгириҳо истифодашаванда

Пайвастагиҳо	$-\Delta H_{298}^0$, кҶ/мол	S^0 , Ҷ/мол·К	$-\Delta G_{298}^0$, кҶ/мол	C_p , Ҷ/мол·К
HF _(и)	273,3	173,67	275,4	-
HF _(ж)	301,08	-	-	-
LiF	616,0	35,7	587,7	41,6
NaF	576,6	51,1	546,3	46,9
KF	567,3	66,6	537,8	49,0
RbF	559,7	77,7	-	50,6
CsF _(т)	553,5	92,8	525,5	51,1
H ₂ O _(ж)	285,8	70,0	237,1	75,3
CO _{2(и)}	393,5	213,8	394,4	37,1
Li ₂ CO _{3(т)}	1215,9	90,4	1132,1	99,1
Na ₂ CO ₃	1130,7	135,0	1044,4	112,3
K ₂ CO ₃	1151,0	155,5	1063,5	114,4
Rb ₂ CO ₃	1136,0	181,3	1051,0	117,6
Cs ₂ CO ₃	1139,7	204,5	1054,3	123,9

Ҷадвали 9—Андозаҳои таҷрибавии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои металлҳои ишқори омӯхташуда

Гидро-фторидҳо	Энталпияи ташаккул ($-\Delta H_{298}^0$, кҶ/мол)		Энтропия S_{298}^0 , Ҷ/мол·К
	тензиметрӣ	калориметрӣ	Тензиметрӣ
LiHF ₂	951,5±8	955,2±6	70,9±5
NaHF ₂	950,5±9	881,8±7	104,8±6
KHF ₂	945,5±9	891,7±7	114,2±6
NaH ₂ F ₃	1228,1±6	1226,5±6	140,5±8
KH ₂ F ₃	1207,7±9	1230,6±9	128,7±9
KH ₄ F ₅	1843,0±9	1885,7±9	152,3±9

Хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I

Андозаҳои ҳосилнамудаи энталпияи ташаккул ва энтропии гидрофторидҳои таркибҳои гуногуни литий, натрий ва калий (ҷадвалҳои 8 ва 9) барои гузаронидани таҳлили низомнок ва арзёбии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I асос ёфтаанд. Таҳлил бо ёрии усулҳои ҳисобкуниҳои муқоисавии М.Х. Карапетьянс ва фарқиятҳои В.А. Киреев гузаронида шудаанд.

Ба сифати қатори муқоисашаванда пайвастагиҳои ба ҳам монанд гирифта шудаанд: MF-MHF₂, MCl-MHCl₂, M₂O-MHF₂, M₂O-MH₂F₃, дар ин ҷо М – К, Rb ва Cs. Интиҳоби қатори муқоисавии пайвастагиҳо дар

комилан мутобиқ будани катионҳо ва ё анионҳо асос ёфтааст. Маълум мебошад, ки бо хусусиятҳои худ элементҳои Li ва Na, инчунин пайвастагиҳои онҳо аз хосиятҳои элементҳои зергуруҳи калий фарқ меkunанд. Бинобар ин, дар ҳисоботҳо мо танҳо хосиятҳои пайвастагиҳои зергуруҳи калийро муқоиса намудем. Андозаҳои дахлдори хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои муқоисашаванда аз адабиётҳои барои маълумот исифодашаванда гирифта шуда, дар ҷадвали 10 оварда шудаанд.

Ҷадвали 10 - Хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои муқоисашаванда ($-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ/мол; S^0 ва C_p^0 , Ҷ/мол·К)

Металл	Пайвастагиҳо								
	MF			MCl			M ₂ O		
	Хусусиятҳои термодинамикӣ								
	$-\Delta_f H_{298}^0$	S^0	C_p^0	$-\Delta_f H_{298}^0$	S^0	C_p^0	$-\Delta_f H_{298}^0$	S^0	C_p^0
K	567	67	49,0	437	83	51,3	361,5	101*	73*
Rb	560	78	50,6	435	96	52,4	338,0	125	74
Cs	564	93	51,1*	443	101	52,5	346,0	147	76

* - бо истифода аз усули фарқиятҳои Киреев аз ҷониби муаллиф арзёбӣ карда шудааст.

Дар натиҷаи таҳлили гузаронидашуда оид ба хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои муқоисашаванда муодила ҳосил гардид, ки коэффитсиентҳои он дар ҷадвали 11 оварда шудаанд.

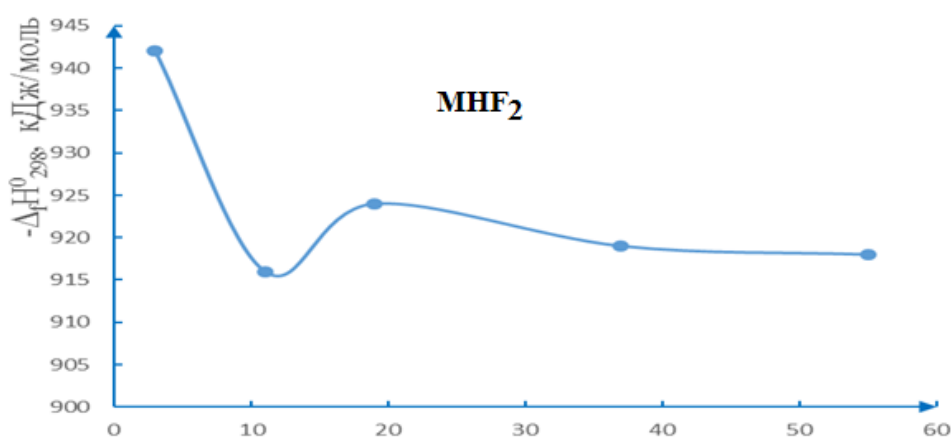
Тибқи муодилаҳои мазкур арзёбии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои ҳамаи элементҳои гуруҳи I иҷро карда шудаанд, ки дар ҷадвали 12 нишон дода шудаанд. Новобаста аз як қатор пайвастагиҳои муқоисавӣ андозаҳои ҳуби мувофиқаткунандаи хусусиятҳои термодинамикии элементҳои гуруҳи I ба даст оварда шуданд. Натиҷаҳои мувофиқаткунандаи мутақобила аз салоҳиятнокии усули арзёбӣ ва дурустии маълумотҳои ба даст овардашуда шаҳодат медиҳанд.

Маълумотҳои пурраи бо ҳамин тарик ҳосил гардида оид ба хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I (ҷадвали 13) метавонанд ба сифати ченакҳои маълумотномавӣ барои истифодабарӣ тавсия дода шаванд. Ин маълумотҳо имконият медиҳанд, ки муқарраротҳо ҷиҳати тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии як зумра пайвастагиҳои гидрофторидии ба ҳам монанд вобаста аз хусусиятҳои металлҳо ва таркиби полигидрофторидӣ дар ҳудуди гуруҳи I муқаррар карда шаванд.

Муқарраротҳои тағйирёбии андозаҳои энталпияи ташаккулёбии гидрофторидҳо дар ҳудуди гуруҳ иртиботи мутақобиларо бо рақамҳои тартибии металлҳои ишқорӣ доранд. Муқаррароти мазкур (тасвири 2) хосияти мураккаб дорад, бо назардошти хусусиятҳои табиӣ элементҳои гуруҳи I.

Ҷадвали 11 - Муодилаҳои иртиботии мутақобилавии хосияти пайвастагиҳои муқоисашаванд

Пайвастагиҳои монанд	Металл	Функция x_0	Андозаи коэффитсиентҳои муодила $y = Ax + B$			Шакли трендӣ (хаттӣ (Л), полиномӣ (Пл))	Муодилаҳо
			A	B	R ²		
MF-MHF ₂	K	ΔH	0,071	79,771	1,0	Л	9
	Rb	S	-	-	-		
	Cs	Cp	0,018	0,216	1,0	Л	10
MF-MH ₂ F ₃	K	ΔH	2	74	1,0	Пл	11
	Rb	S	1,1849	49,329	0,995	Л	12
	Cs	Cp	7,5595	751,8	1,0	Л	13
MF-MH ₄ F ₅	K	ΔH	2	709	1,0	Л	14
	Rb	S	1,1888	72,685	0,999	Л	15
	Cs	Cp	8,3393	829,91	1,0	Пл	16
MCl-MHF ₂	K	ΔH	0,975	501,58	0,998	Л	17
	Rb	S	1,616	30,962	0,944	Л	18
	Cs	Cp	0,0201	0,4671	0,975	Л	19
MCl-MH ₂ F ₃	K	ΔH	6,5	1632,8	0,998	Л	20
	Rb	S	-	-	-		21
	Cs	Cp	0,0303	0,8442	0,981	Л	22
MCl-MH ₄ F ₅	K	ΔH	6,5	997,83	0,998	Л	23
	Rb	S	1,5927	18,351	0,909	Л	24
	Cs	Cp	75	7776,5	1,0	Пл	25
M ₂ O-MHF ₂	K	ΔH	0,107	889,11	0,980	Л	26
	Rb	S	0,6715	36,372	0,999	Л	27
	Cs	Cp	-0,8199	123,39	1,0	Пл	28
M ₂ O-MH ₄ F ₅	K	ΔH	0,7135	1585,8	0,980	Л	29
	Rb	S	0,6725	83,38	0,994	Л	30
	Cs	Cp	3,6891	146,28	0,957	Л	31



Рақами тартибии металлҳои ишқорӣ

Тасвири 2 - Графики вобастагии энталпияи ташаккули гидрофторидҳои таркиби MF₂ аз рақами тартибии металлҳои ишқорӣ.

Ҷадвали 12 - Хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои зергурӯҳи IA

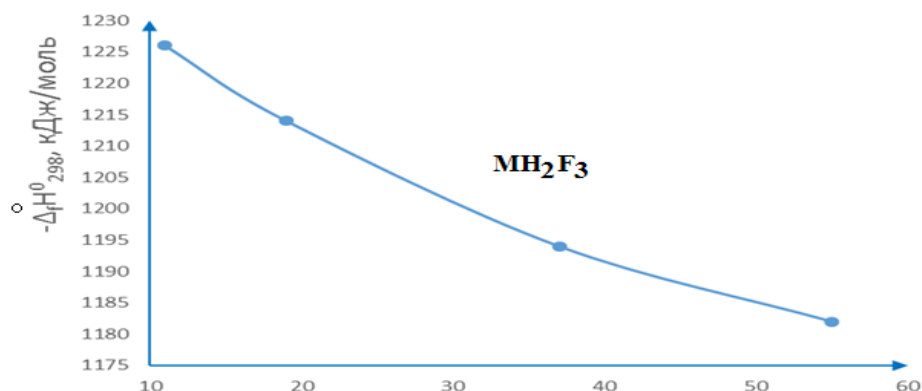
Па	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ/мол						S^0 , Ҷ/мол·К					C_p^0 , Ҷ/мол·К				
	Металл	Тензи- метрия	Кало- метрия	Ҳисобкунӣ			Адабиёт	Тензиметрия	Ҳисобкунӣ			Адабиёт	Адабиёт	Ҳисобкунӣ		
				Муодилаҳо					Муодилаҳо					Муодилаҳо		
		Таҷриба			9	17			26		18			27		10
MeHF ₂	Li	952	935	-	-	-	938,921	71	-	-	-	71	70	-	-	-
	Na	951	882	-	-	-	920,912	105	-	-	-	91	75	-	-	-
	K	946	892	919	928	928	928,920	114	105	103	104	104	77	77	77	77
	Rb	-	-	914	926	925	909,923	-	119	124	120	120	79	80	79	80
	Cs	-	-	916	924	924	904,924	-	135	132	135	135	87	80	80	81
					11	20			12	21				13	22	
MeH ₂ F ₃	Na	1228	1227	-	-		1224	141	-	-		114	-	-	98	-
	K	1208	1231	1208	1208		-	-	129	-		-	-	101	101	
	Rb	-	-	1194	1195		-	-	142	-		-	-	103	102	
	Cs	-	-	1182	1182		-	-	160	-		-	-	112	111	
MeH ₄ F ₅				14	23	29			15	24	30			16	25	31
	K	1843	1886	1843	1843	1844	-	-	152	151	151	-	-	124	124	123
	Rb	-	-	1829	1830	1827	--	-	165	171	167	-	-	125	125	127
	Cs	-	-	1817	1817	1818	-	-	183	179	182	-	-	134	135	134

Барои гидрофторидҳои таркиби MHF_2 ҳангоми гузариш аз $LiHF_2$ ба $NaHF_2$ афзоиши шадиди андозаи энталпияи ташаккулёбӣ, ки ба $\Delta(\Delta H) = 26$ кҶ баробар аст, мушоҳида мешавад, ҳангоми гузариш аз $NaHF_2$ ба KHF_2 бошад, камшавии суст, ки ба 8 кҶ баробар аст, мушоҳида мешавад. Дар зергуруҳи $KHF_2 \rightarrow CsHF_2$ вобастагӣ қариб, ки хосияти хаттӣ ва r_u ба пастшавиро дорад. Миқдори дуршавии ночиз барои пайвастагии $RbHF_2$ мушоҳида мешавад. Вобастагӣ бо муодилаи зерин ифода меёбад:

$$-\Delta_f H_{298}^0 = 0,0062p^2 - 0,6235p + 933,62$$
 хангоми сатҳи эътимодноқӣ $R^2=1$, p – рақами тартибии металлҳои ишқорӣ.

Муқаррароти мазкур барои гидрофторидҳои таркиби MH_2F_3 ва MH_4F_5 (тасвири 3) тамоюл ба пастшавии сатҳи хаттӣ дорад ва аз r_u муодилаи зерин муайян карда мешавад:

$$-\Delta_f H_{298}^0 = 0,013p^2 - 1,8554p + 1244,7 \text{ с } R^2=1.$$



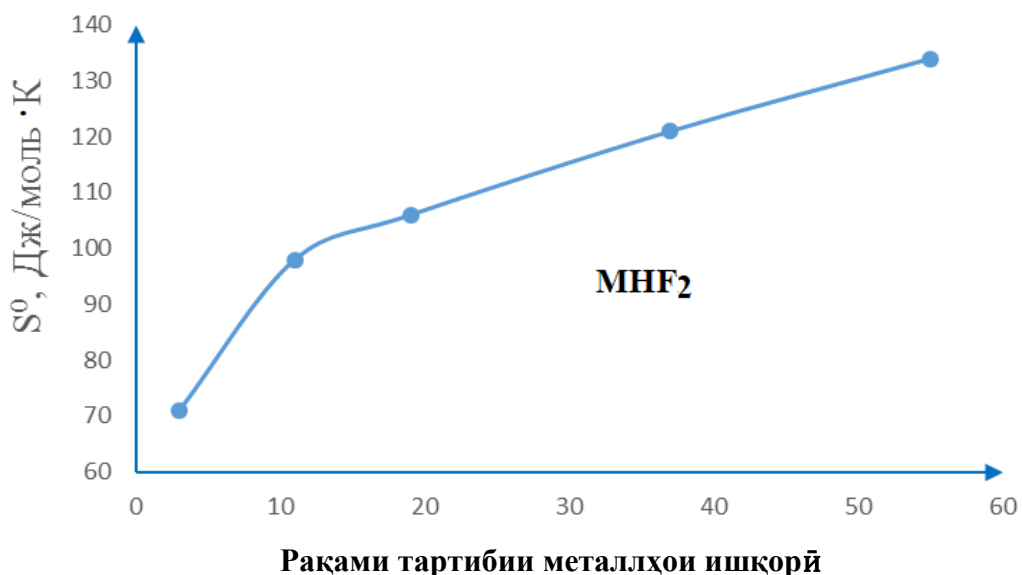
Рақами тартибии металлҳои ишқорӣ

Тасвири 3 - Вобастагии энталпияи ташаккул MH_2F_3 аз рақами тартибии металлҳои ишқорӣ

Ҷадвали 13 – Андозаҳои тавсияшавандаи хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I

Хусусиятҳои термодинамикӣ	Металлҳои ишқорӣ	Таркиби гидрофторид		
		MHF_2	MH_2F_3	MH_4F_5
$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ/мол	Li	942±20	-	-
	Na	916± 22	1226± 2	-
	K	924 ±26	1214± 17	1843± 8
	Rb	919± 10	1194 ±4	1828 ±7
	Cs	918 ±14	1182 ±5	1817± 7
S^0 , Ҷ/мол·К	Li	71± 3	-	-
	Na	98± 7	127 ±14	-
	K	106± 8	129 ±8	151± 8
	Rb	121± 3	142 ±9	168± 8
	Cs	134 ±6	160 ±10	182 ± 8
C_p^0 , Ҷ/мол·К	Li	70±3	-	-
	Na	75±4	98	-
	K	77±3	101±9	124 ±6
	Rb	80±4	103±9	126 ±6
	Cs	82 ±5	112±10	134± 6

Муқаррароти тағйирёбии S^0 ва C_p^0 гидрофторидҳо аз хусусиятҳои элементҳои зергурӯҳи IA (тасвири 4) хусусиятҳои ҳамоҳанг доранд. Бо афзоиши рақами тартибии металл афзудани ин хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳо мушоҳида мешаванд. Фарқият дар хусусиятҳои гидрофторидҳои литий (махсусан) ва натрий аз муқаррароти мустақим, ки ба пайвастагиҳои зергурӯҳи калий хос мебошанд, ба мушоҳида мерасанд.



Тасвири 4 - Муқаррароти тағйирёбии энтропияи MHF_2 вобаста аз рақами тартибии металлҳои ишқорӣ

Барои гидрофторидҳои зергурӯҳи калий, муқаррароти мазкур хосияти хатӣ дорад ва бо муодилаи зерин тасвир шудааст:

$S^0 = 0,7778n + 91,556$ бо сатҳи эътимодноқӣ $R^2=0,9983$, n – рақами тартибии металл.

Муқаррар карда шудааст (ҷадвали 13), ки ҳангоми гузариш аз би́гидрофторидҳо ба полигидрофторидҳо афзоиши бошиддати бузургии энталпияи ташаккул, энтропия ва гармиғунҷоиши гидрофторидҳо.

Таҳлили муқоисавии устуворнокии ҳароратӣ ва хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳҳои I ва II

Маълумотҳои шабеҳ барои элементҳои гуруҳи II дар тадқиқотҳои муштараки мо ба даст оварда шудаанд. Маълумотҳои мазкур ва нишондодҳои адабиётҳо имконият доданд, ки таҳлили муқоисавии устуворнокии ҳароратӣ ва хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳҳои I ва II-ро гузаронида, муқаррароти тағйирёбии хусусиятҳои мавриди тадқиқот қарордоштаи пайвастагиҳои шабеҳи байни ин гуруҳҳо муқаррар созанд.

Натиҷаҳои тадқиқотҳои тензиметрии ҷараёни тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои гуруҳи I ва II ҷамъбаст гардида, дар

ҷадвали 14 оварда шудаанд. Таҳлили муқоисавӣ нишон дод, ки дар гуруҳҳо бо афзоиши рақами тартибии металлҳо зиёдшавии дараҷаи мӯътадили устуворнокии ҳароратӣ ва термодинамикии пайвастагиҳои тадқиқотӣ мушоҳида шудааст. Дар қатори $MHF_2 \rightarrow MH_nF_m$ бо афзоиши шумораи молекулаҳои ба ҳам мувофиқи ҳидрогени фтордошта дар гуруҳҳо, инчунин ҳангоми гузариш аз катионҳои гуруҳи I ба гуруҳи II коҳишҳои хусусиятҳои тадқиқшудаи гидрофторидҳо мушоҳида мешавад. Тибқи андозаҳои энталпияи ташаккули гидрофторидҳои таркиби якхела болоравии якбораи онҳо ҳангоми гузариш аз гуруҳи I ба гуруҳи II муқаррар шудааст (Ҷадвали 15).

Ҷадвали 14 – Фосилаи ҷоришавии ҳарорати (ΔT) ва хусусиятҳои термодинамикии раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои гуруҳҳои I ва II

Гуруҳ	Формула	Гидро-фторидҳо	$\Delta T, K$	Хусусиятҳои термодинамикӣ		
				$\Delta H_T^0,$ кҶ/мол	$\Delta S_T^0,$ Ҷ/мол·К	$\Delta G^0,$ кҶ/мол
I	MHF_2	$LiHF_2$	320-380	52.17 ± 2.1	138.41 ± 3.1	10.60 ± 3.0
		$NaHF_2$	310-380	100.05 ± 1.9	120.14 ± 2.3	44.80 ± 3.0
		KHF_2	430-505	80.81 ± 31	126.14 ± 7.5	42.20 ± 3.0
		$RbHF_2^*$	-	83.30	120,00	58.50
		$CsHF_2^*$	-	97.60	135.20	58.10
II	MHF_3	$SrHF_3$	315-395	47.65 ± 2.5	128.07 ± 3.5	39.50 ± 3
		$BaHF_3$	367-410	95.69 ± 3.1	140.08 ± 7.5	53.94 ± 3
I	MH_2F_3	NaH_2F_3	290-360	104.89 ± 2.3	157.85 ± 3.0	47.40 ± 3.0
		KH_2F_3	350-410	83.84 ± 2.5	$165.47 \pm 5,7$	42.10 ± 3.0
		$RbH_2F_3^*$	-	80.00	107.00	45.50
		$CsH_2F_3^*$	-	82.00	122.00	45.60
II	MH_2F_4	SrH_2F_4	304-385	88.50 ± 3.5	186.77 ± 3.7	8.25 ± 3
		BaH_2F_4	295-373	49.12 ± 2.5	127.36 ± 3.7	11.77 ± 3
I	MH_4F_5	KH_4F_5	300-350	88.70 ± 2.7	$189.37 \pm 9,7$	$32,60 \pm 3.0$
II	$MH_{2,5}F_{4,5}$	$SrH_{2,5}F_{4,5}$	290-370	24.89 ± 2.0	38.49 ± 1.5	10.43 ± 2

* - маълумотҳо аз ҷониби муаллиф арзёбӣ гардидаанд.

Ҷадвали 15 - Хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои гуруҳҳои I ва II

Гуруҳ	Пайваста- гиҳо	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ/мол			S_T^0 , Ҷ/мол·К	C_P^0 , Ҷ/мол·К
		тензи- метрӣ	калори- метрӣ	Тавсияша- ванда		
I	LiHF ₂	952	935	942±20	71± 3	70±3
	NaHF ₂	951	882	916± 22	98± 7	75±4
	KHF ₂	946	892	924 ±26	106± 8	77±3
	RbHF ₂ *	928	908	919± 10	121± 3	80±4
	CsHF ₂ *	926	915	918 ±14	134 ±6	82 ±5
II	SrHF ₃	1489	1542	1514	122	-
	BaHF ₃	1491	1562	1492	125	-
I	NaH ₂ F ₃	1228	1225	1226± 2	127 ±14	98*
	KH ₂ F ₃	1208	1231	1214± 7	129 ±8	101±9
	RbH ₂ F ₃ *	1194	1195	1194 ±4	142 ±9	103±9
	CsH ₂ F ₃ *	1182	1182	1182 ±5	160 ±10	112±10
II	SrH ₂ F ₄	1769	1887	1820±58	142±2	-
	SrH _{2,5} F _{4,5}	1856	2045	1930±64	190±2	-
	BaH ₂ F ₄	1755	1907	1810±54	162±9	-
I	KH ₄ F ₅	1843	1886	1843± 8	151± 8	124 ±6
	RbH ₄ F ₅ *	1830	1827	1828 ±7	168± 8	126 ±6
	CsH ₄ F ₅ *	1817	1818	1817± 7	182 ± 8	134± 6

* маълумотҳо аз ҷониби муаллиф арзёбӣ гардидаанд.

ХУЛОСАҲО

1. Шароитҳои муносиб барои ҳосил намудани гидрофторидҳои аз элементҳои гуруҳи I тавассути таъсири мутақобилаи карбонатҳои онҳо бо маҳлули кислотаи фторид (HF) таҳия карда шудаанд. Муқаррар карда шуд, ки танҳо дар низоми LiF-HF-H₂O гидрофториди таркиби LiHF₂ ташкил карда мешавад. Дар дигар низомҳо гидрофторидҳои таркибҳои NaHF₂ (C≤30) ва NaH₂F₃ (C>35) ва гидрофторидҳои таркибҳои KHF₂ (C≤35), KN₂F₃ (C≤43) ва KN₄F₅ (C=45) ва NaH₂F₃ (C> 35) ташкил шудаанд.

2. Муқаррароти тағйирёбии энталпияи ҷараёни ҳосилшавии гидрофторидҳои Li, Na ва K вобаста аз хосиятҳои табиӣ катионҳо ва таркиби онҳо муқаррар карда шудааст. Барои гидрофторидҳои таркиби MHF₂ дар ҳудуди гуруҳи I ҳангоми гузариш аз литий ба натрий ин энталпияи ҷараён зиёда аз ду баробар кам карда мешавад. Барои гидрофторидҳои Na ва K энталпияи ҷараён дар як сатҳ баробари ≈(60-70) кҶ/мол боқӣ мемонад. Зиёдшавии мунтазами андозаҳои энталпияи ҷараёни гирифтани гидрофторидҳо вобаста аз таркиб дар қатори MHF₂ → MHnFm вучуд дорад.

3. Фосилаи ҳарорати гузариши ҷараён ва нақшаи кимиёвии раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳои ҳамаи таркибҳо муайян карда шуданд. Бо афзудани рақами тартибии атоми катионҳои гуруҳи I, баландшавии шиддатноки устуворнокии ҳароратӣ ва термодинамикии гидрофторидҳои таркибашон монанд мушоҳида мешавад.

Дар қатори MHF₂→MHnFm ва ҳангоми гузариш аз катионҳои гуруҳҳои I ва II камшавии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳо мушоҳида мешаванд.

4. Маълумотҳои озмоишии ба даст овардашуда дар бораи хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои литий, натрий ва калий имконият доданд, ки бо усулҳои нимэмпирикӣ - ҳисобҳои муқоисавӣ ва фарқиятҳо, хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои шабеҳи кабатии зергуруҳи калий-рубидий ва сезий ҳисоб карда шаванд.

5. Маълумотҳои пурраи термодинамикии ҳосилгардида имкон доданд, ки муқарраротҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I вобаста аз хосиятҳои табиӣ катионҳо ва таркиби онҳо ба роҳ монда шаванд. Энталпияи ташаккули гидрофторидҳо дар ҳудуди гуруҳ бо афзоиш ёфтани рақами тартибии металлҳо кам мешаванд. Барои гидрофторидҳои таркиби MHF₂ дар замони гузариш аз LiHF₂ ба NaHF₂ якбора зиёд шудани андозаи энталпияи ташаккули баробар ба Δ(ΔH)=26 кҶ ва ҳангоми гузариш аз NaHF₂ ба KHF₂ андозаи ночизи камшавӣ - Δ(ΔH) = 8кҶ мушоҳида мешавад. Дар зергуруҳи KHF₂→CsHF₂ ва полигидрофторидҳои MH₂F₃ ва MH₄F₅ муқаррарот тамоюли пастшавии хаттиро дорад. Барои гидрофторидҳои таркиби элементҳои монанд гуруҳи I ва II якбора зиёд гардидани хусусиятҳои термодинамикӣ ба мушоҳида мерасад.

**Натиҷаҳои асосии рисолаи диссертатсионӣ дар маҷаллаҳои
тавсиянамудаи ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон
нашр шудааст:**

1. **Рузматова, Г.К.** Получение и термодинамические характеристики гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов, С. Насриддинов, Д.Ш. Шарипов // Изв. АН Республики Таджикистан. – 2010. -№1(138). –С.60-64.
2. **Рузматова, Г.К.** Энтальпия процесса растворения карбоната лития с концентрированными растворами плавиковой кислоты / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Р. Хайтов, А. Бадалов // Вестник Таджикского технического университета (ТТУ). – 2010. -№2(10). – С.16-19.
3. **Рузматова, Г.К.** Получение, термодинамические характеристики и термическая стабильность гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, С.К. Насриддинов, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов // Вестник СПбГУ. – 2012. –Сер.4. –Вып.4. –С.89-94.
4. **Рузматова, Г.К.** Получение, термическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторидов калия / Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов // ДАН Республики Таджикистан. – 2013. –Т.56. -№6. –С.462-467.
5. Бадалов, А.Б. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторидов стронция / А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, **Г.К. Рузматова** // Вестник СПбГУ. – 2013. –Сер.4. –Вып.2. –С.84-90.
6. **Рузматова, Г.К.** Термическая устойчивость гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов // Вестник Таджикского технического университета. – 2013. -№2(22). – С.10-15.
7. Кодиров, М.З. Калориметрическое определение энтальпии образования гидрофторидов элементов IА подгруппы / М.З. Кодиров, Д.К. Хакимова, **Г.К. Рузматова**, А.Б. Бадалов, М.С. Исломова, А. Абборхонов // Изв. АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2014. –№2(155). –С.13-18.

Мақолаҳои дар маводҳои конференсияи наизгардида:

8. **Рузматова, Г.К.** Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты / Г.К. Рузматова, Д. Шарипов, С. Насриддинов, А. Бадалов, М.С. Исламова // Междунар. конф. по химической термодинамике в России (РССТ-2009). – Казань, 2009. -С. 22-24.
9. Шарипов, Д. Термическое разложение гидрофторидов щелочноземельных металлов / Д. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, Д.К. Хакимова, С. Насриддинов, А.Б. Бадалов // Там же: – С.118.
10. Бадалов, А.Б. Термодинамическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторидов щелочноземельных металлов / А.Б.

- Бадалов, Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Д.К. Хакимова, С. Насриддинов // XVII Междунар. конф. по химической термодинамике в России. – Казань, 2009. –С.118.
11. Рузматова, Г.К. Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, С. Насриддинов, М.С. Исломова, А.Б. Бадалов // Матер. VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. –С.22-24.
 12. Рузматова, Г.К. Термическая устойчивость гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, С. Насриддинов, Ш.Б. Мирзоева // Респуб. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. –С.80-83.
 13. Рузматова, Г.К. Получение гидрофторида лития в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-HF-LiF-H}_2\text{O}$ / Г.К. Рузматова, М.С. Исломова, Х.И. Эшонкулов, Д.Ш. Шарипов // IV Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». – Душанбе. -2010. –С.54-58.
 14. Насриддинов, С. Получение и термическая стабильность гидрофторида калия / С. Насриддинов, Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов // Там же. – С.60-63.
 15. Рузматова, Г.К. Термическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, Х.А. Зоиров, Д.Ш. Шарипов, С. Насриддинов // Там же. –С.124-127.
 16. Шарипов, Д.Ш. Получение, термическая устойчивость и термодинамические свойства гидрофторида лития / Д.Ш. Шарипов, Г.К. Рузматова, С.К. Насриддинов, А.Б. Бадалов // Респуб. науч. конф. «Химия: исследования, преподавание, технологии», посвящ. «Году образования и технических знаний». – Душанбе, 2010. – С.11-12.
 17. Рузматова, Г.К. Термическая стабильность гидрофторида калия / Г.К. Рузматова, Д. Шарипов, С. Насриддинов, Х.А. Зоиров // Там же. – С.64-65.
 18. Бадалов, А.Б. Получение, термическая устойчивость и термодинамические свойства гидрофторида лития / А.Б. Бадалов, Г.К. Рузматова, С. Насриддинов, Д.Ш. Шарипов // Там же: – С.66-67.
 19. Рузматова, Г.К. Термическая стабильность гидрофторида калия состава KF-HF / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Д.К. Хакимова, М.С. Исломова // Республ. науч.-методическая конф. «Проблемы химии, химической технологии и современной металлургии», посвящ. 20-летию Независимости Республики Таджикистан и 55-летию ТТУ им.ак.М.Осими и 15-летию создания факультета «Химическая технология и металлургия» ТТУ. – Душанбе, 2011. –С.50-51.
 20. Рузматова, Г.К. Термическая стабильность гидрофторида калия состава KF-2HF / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Х.А. Зоиров // Там же. –С.53-55.

21. **Рузматова, Г.К.** Термическая стабильность гидрофторида калия состава $KF \cdot 4HF$ / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, Х.И. Эшонкулов, М.С. Исломова // Там же. –С.55-56.
22. Хакимова, Д.К. Взаимодействие карбоната лития с фтористоводородной кислотой / Д.К. Хакимова, **Г.К. Рузматова**, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов // Респуб. науч.-практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений». – Душанбе, 2011. –С.57-59.
23. Шарипов, Д.Ш. Получение и термическое разложение гидрофторидов калия / Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, **Г.К. Рузматова**, Д.К. Хакимова, А.Б. Бадалов // XXV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии и II молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений». – Суздаль, 2011. –С.307-308.
24. **Рузматова, Г.К.** Изучение и сравнение термодинамических свойств гидрофторидов щелочных и щелочноземельных металлов / Г.К. Рузматова, Д. Шарипов, С.К. Насриддинов, Д.К. Хакимова, А. Бадалов // Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективные разработки науки и техники». – Прага, 2011. –С.74-77.
25. Бадалов, А.Б. Гидрофториды щелочных металлов / А. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, С. Насриддинов // Там же. – С.169-173.
26. **Рузматова, Г.К.** Изучение и сравнение термодинамических свойств гидрофторидов щелочных и щелочноземельных металлов / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, Д.К. Хакимова, А.Б. Бадалов // Там же. – С.7-10.
27. **Рузматова, Г.К.** Термическая устойчивость и термодинамические харак-теристики гидрофторида лития / Г.К. Рузматова, Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, Х.И. Эшонкулов // Междунар. науч.-практ. конф. «Достижения высшей школы». – Болгария, 2011. –Т.28. –С.7-10.
28. Бадалов, А.Б. Термодинамические характеристики гидрофторидов лития и калия // А. Бадалов, Д. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, С.К. Насриддинов, Д.Хакимова // XVIII Междунар. конф. «Химическая термодинамика в России». – Самара, 2011. –Ч.2. –С.102.
29. Зоиров, Х.А. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики взаимодействия дигидрофторидов стронция с азотной кислотой / Х.А. Зоиров, Д.Ш. Шарипов, **Г.К. Рузматова**, А.Б. Бадалов // Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе. - 2012. –С.167-170.
30. **Рузматова, Г.К.** Гидрофториды щелочных металлов / Г.К. Рузматова, С. Насриддинов, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов / 8-ая Междунар. теплофизическая школа. - Душанбе, 2012. -С.169-173.
31. **Рузматова, Г.К.** Термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторидов щелочных металлов // Г.К.

- Рузматова, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов, С. Насриддинов, Д.К. Хакимова // XIX Междунар. конф. по химической термодинамике в России. – Москва, 2013. – С.153.
32. **Рузматова, Г.К.** Получение, термическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторида натрия / Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, К.Н. Назаров, М.А. Болтаев / Вестник Курган-Тюбинского государственного университета. – 2013. - №2(155). –С.13-18.
33. **Рузматова, Г.К.** Закономерность в изменениях энтальпии образования моногидрофторидов щелочных металлов / Г.К. Рузматова, С. Насриддинов, Д. Шарипов, А. Бадалов // 8-я Междунар. научно-практич. конф. «Перспективы развития науки и образования» -Душанбе, 2016. –С. 148-151.
34. **Рузматова, Г.К.** Термическое разложение и термодинамические свойства гидрофторидов лития и натрия / Г.К. Рузматова, М.С. Исламова, К. Назаров, Д. Насрулоева, А.Бадалов // XVI Междунар. науч. конф. «Химия и инженерная экология». – Казань, РФ, 2016. – С.464-466.
35. **Рузматова, Г.К.** Термодинамические свойства процесса термического разложения гидрофторидов состава MHF_2 (M - Li, Na и K) / Г.К. Рузматова, М.С. Исламова, Д. Шарипов, Д.Д. Камалов, А. Бадалов // 10-я Междунар. теплофизическая школа. - Душанбе-Тамбов, 2016. – С.267.
36. **Рузматова, Г.К.** Матер. II науч.-пр. конфр. «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества», Душанбе, ТТУ им. акад. М.С. Осими, ч.2, 26-27 04.2017, с.225 – 228

ШАРҲИ МУХТАСАР

ба диссертатсияи Рузматова Гульноз Камоловна дар мавзӯи
«Ҳосил кардан ва хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои s-элементҳо»
барои дарёфти дараҷаи илми номзади илмҳои химия аз рӯйи ихтисоси
02.00.01 – химияи ғайриорганикӣ

Гидрофторидҳои элементҳои гуруҳи I тавассути таъсири мутақобилаи карбонатҳои онҳо бо маҳлули кислотаи фторид ҳосил гардидаанд. Дар низоми $\text{LiF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ танҳо гидрофториди таркиби LiHF_2 ба вуҷуд меояд. Дар низоми $\text{NaF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ бо афзудани концентратсияи (C, ваз.%) кислотаи фторид гидрофторидҳои таркиби NaHF_2 ($C \leq 30$) ва NaN_2F_3 ($C > 35$) ҳосил мешаванд, дар низоми $\text{KF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O} - \text{KHF}_2$ ($C \leq 35$) бошад, гидрофторидҳои таркиби KN_2F_3 ($C \leq 43$) ва KN_4F_5 ($C = 45$). Муқаррароти тағйирёбии раванди энталпияи ҳосилшавии пайвастагиҳо вобаста аз ҳосиятҳои табиӣ катионҳо ва таркиби онҳо муайян карда шудааст. Барои гидрофторидҳои таркиби MHF_2 дар ҳудуди гуруҳи I ҳангоми гузариш аз литий ба натрийи раванди энталпия бештар аз ду маротиба кам мешавад. Раванди энталпия барои гидрофторидҳои Na ва K дар як сатҳ қарор дорад ва ба $\Delta H^0 \approx (60-70)$ кҶ/мол баробар мебошад. Зиёдшавии мутобиқатнокии раванди энталпия ҳосил намудани гидрофторидҳо вобаста аз таркиб дар қатори $\text{MHF}_2 \rightarrow \text{MH}_n\text{F}_m$ ба мушоҳида мерасанд.

Фосилаи ҳарорат ва нақшаи кимиёвии раванди тақсимшавии ҳароратии гидрофторидҳо, ки дар низоми сечонибаи $\text{MF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ (M- Li, Na ва K) ҳосил гардидаанд, муайян карда шуданд. Бо зиёдшавии рақами тартибии атоми катионҳо баландшавии устуворнокии ҳароратӣ ва термодинамикии гидрофторидҳои онҳо мушоҳида мешаванд. Дар қатори $\text{MHF}_2 \rightarrow \text{MH}_n\text{F}_m$, инчунин ҳангоми гузариш аз катионҳои гуруҳҳои I ва II камшавии ин хусусиятҳои гидрофторидҳо мушоҳида мешаванд.

Маълумотҳои озмоишии ҳосилгардида дар бораи хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳо имконият доданд, ки муқарраротҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳо дар замони гузариш аз LiHF_2 ба NaHF_2 якбора зиёд шудани андозаи энталпияи ташаккул ба $\Delta(\Delta H) = 26$ кҶ баробар ва ҳангоми гузариш аз NaHF_2 ба KHF_2 бошад, андозаи ночизи камшавӣ ба $-\Delta(\Delta H) = 8$ кҶ баробар, мушоҳида мешавад. Барои $\text{KHF}_2 \rightarrow \text{CsHF}_2$ ва полигидрофторидҳои MH_2F_3 ва MH_4F_5 муқаррарот тамоюли пастшавиро ба сатҳи ҳаттӣ дорад. Ҳангоми муқоиса намудани гидрофторидҳои бо ҳам монанди гуруҳи I ва II якбора зиёд гардидани хусусиятҳои термодинамикӣ ба мушоҳида мерасад. Вобастагии хусусиятҳои термодинамикии гидрофторидҳои элементҳои гуруҳҳои I ва II аз ҳосиятҳои табиӣ катионҳо ва таркиби онҳо вобаста мебошад.

Рисолаи илмӣ дар 125 саҳифа дарҷ гардида, аз муқаддима, се боб, хулоса, ва 145 номгӯй рӯйхати адабиётҳои истифодашуда иборат мебошад. Кор 29 тасвир ва 47 ҷадвалро дар бар мегирад.

Калимаҳои калидӣ: карбонат, элементҳои гуруҳи I ва II, кислотаи фторид, гидрофторид, система, хусусиятҳои термодинамикӣ, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, қонуният, ҳосияти табиӣ катион, ҳосияти табиӣ анион, таркиб.

РЕЗЮМЕ

к диссертации Рузматовой Гульноз Камоловны «Получение и термодинамические характеристики гидрофторидов s-элементов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Гидрофториды элементов I группы получены взаимодействием их карбонатов в растворах плавиковой кислоты. В системе LiF-HF-H₂O образуется только гидрофторид состава LiHF₂. В системе NaF-HF-H₂O с повышением концентрации (C, мас.%) плавиковой кислоты образуются гидрофториды составов NaHF₂ (C≤30) и NaH₂F₃ (C>35), а в системе KF-HF-H₂O - KHF₂ (C≤35), KH₂F₃ (C≤43) и KH₄F₅ (C=45). Установлена закономерность изменения энтальпии процесса получения соединений в зависимости от природы катионов и их состава. Для гидрофторидов MHF₂ в пределах I группы при переходе от лития к натрию энтальпия процесса уменьшается более чем в два раза. Для гидрофторидов Na и K энтальпия процесса остаётся на одном уровне, равном $\Delta H^0 \approx (60-70)$ кДж/моль. Наблюдается закономерное возрастание энтальпии процесса получения гидрофторидов в зависимости от состава в ряду MHF₂ → MH_nF_m.

Определены интервал температур и химическая схема процесса термического разложения гидрофторидов, образующихся в тройных системах MF-HF-H₂O (M - Li, Na и K). С ростом порядкового номера атомов катионов наблюдается повышение их термической и термодинамической устойчивости. В ряду MHF₂ → MH_nF_m, также при переходе от катионов I и II групп наблюдается уменьшение этих характеристик гидрофторидов.

Полученные сведения о термодинамических характеристиках гидрофторидов позволили установить, что закономерности изменения термодинамических характеристик гидрофторидов при переходе от LiHF₂ к NaHF₂ наблюдается резкое увеличение значения энтальпии образования ($\Delta(\Delta H) = 26$ кДж), а при переходе от NaHF₂ к KHF₂ - слабое уменьшение - $\Delta(\Delta H) = 8$ кДж. Для KHF₂ → CsHF₂ и полигидрофторидов MH₂F₃ и MH₄F₅ закономерность имеет тенденцию к линейному уменьшению. При сравнении сходных гидрофторидов I и II групп наблюдается резкое их возрастание термодинамических характеристик. Зависимости термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II группы имеют идентичный характер в зависимости от природы катионов и их состава.

Диссертация изложена на 125 страницах, состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов и списка литературы из 145 наименований. Работа содержит 29 рисунков и 47 таблиц.

Ключевые слова: карбонат, элементы I и II групп, плавиковая кислота, гидрофторид, система, термодинамические характеристики, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, закономерность, природа катиона, природа аниона, состав.

SUMMARY

on dissertation of Ruzmatova Gulnoz Kamolovna "Receipt and thermodynamics descriptions of гидрофторидов of s- elements", to the graduate degree of candidate of chemical sciences presented on a competition on speciality 02.00.01 is inorganic chemistry

Hydrofluorides of Group I elements were obtained by the interaction of their carbonates in solutions of hydrofluoric acid. In the LiF-HF-H₂O system only hydrofluoride of the composition LiHF₂ is formed. Hydrofluorides of the compositions NaHF₂ (C≤30) and NaH₂F₃ (C> 35) are formed in the NaF-HF-H₂O system with increasing concentration (C, mass%) of hydrofluoric acid, and in the system KF-HF-H₂O-KHF₂ (C≤35), KH₂F₃ (C≤43) and KH₄F₅ (C=45). The regularity of the enthalpy change in the process of obtaining compounds depending on the nature of the cations and their composition was established. For hydrofluorides MHF₂ within the limits of group I, in the transition from lithium to sodium, the enthalpy of the process decreases more than twofold. For the Na and K hydrofluorides, the enthalpy of the process remains at the same level, equal to (60-70) kJ/mol. There is a regular increase in the enthalpy of the process of obtaining hydrofluorides depending on the composition in the series MHF₂→MH_nF_m.

The temperature range and the chemical scheme of the thermal decomposition of hydrofluorides formed in the triple systems MF-HF-H₂O (M-Li, Na and K) are determined. With increasing atomic number of cation-atoms, an increase in their thermal and thermodynamic stability is observed. In the series MHF₂ → MH_nF_m, also in the transition from the cations of groups I and II, these characteristics of the hydrofluorides decrease.

The obtained information on the thermodynamic characteristics of hydrofluorides made it possible to establish that the regularities in the change in the thermodynamic characteristics of hydrofluorides in the transition from LiHF₂ to NaHF₂ show a sharp increase in the enthalpy of formation ($\Delta(\Delta H) = 26$ kJ), and in the transition from NaHF₂ to KHF₂ - a slight decrease is $\Delta(\Delta H) = 8$ kJ. For KHF₂ → CsHF₂ and polyhydrofluorides MH₂F₃ and MH₄F₅, the regularity tends to linear decrease. Comparison of similar hydrofluorides of groups I and II leads to a sharp increase in their thermodynamic characteristics. The dependencies of the thermodynamic characteristics of the hydrofluorides of the elements of Groups I and II have an identical character, depending on the nature of the cations and their composition.

The thesis is presented on 125 pages, consists of an introduction, three chapters, conclusion, conclusions and a list of literature from 145 titles. The work contains 29 figures and 47 tables.

Key words: carbonate, elements of groups I and II, hydrofluoric acid, hydrofluoride, system, thermodynamic characteristics, enthalpy, entropy, Gibbs energy, regularity, cation nature, anion nature, composition.

Разрешено к печати 12.01.2018.
Подписано в печать 26.01.2018.
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,63. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии «*Донишварон*».
734063, г. Душанбе, ул. Амоналная, 3/1
Тел.: 915-14-45-45. E-mail: donishvaron@mail.ru