Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

М. В. Рунтов, И. К. Гаркушин, Анализ, взаимосвязь и прогнозирование плотности нитратов щелочных металлов, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2001, выпуск 12, 146–149

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu75>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.209.52.79

26 апреля 2023 г., 18:33:22

Физическая химия

УДК 541.24.088.8

М.В. Рунтов, И.К. Гаркушин

АНАЛИЗ, ВЗАИМОСВЯЗЬ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Приводится анализ плотности нитратов щелочных металлов. Построены графические зависимости в различных системах координат. Проведен расчет среднеквадратичной ошибки по методу наименьших квадратов для каждой зависимости. Экстраполяцией получены значения плотности нитратов франция и эка-франция при различной температуре.

Накопление новых и уточнение уже существующих данных о свойствах химических веществ является важной задачей. Существует три пути для её решения [1]:

1. постановка эксперимента;
2. расчет по уже существующим теоретическим уравнениям;
3. поиск различных приближенных математических зависимостей.

Постановка эксперимента требует наличия точной методики, чистых препаратов, квалифицированного персонала, хорошего современного оборудования и больших экономических затрат. Расчет посредством теоретических уравнений не всегда возможен, так как предполагает взаимосвязь между различными свойствами, многие из которых нам неизвестны.

Поэтому в настоящее время всё больше внимания уделяется математическому описанию свойств нейтральных атомов, простых веществ и соединений в группах периодической системы с построением наглядных графических зависимостей [1-3].

В данной статье приведены результаты вычислительного эксперимента по математической обработке имеющихся данных о физико-химических свойствах на примере плотности нитратов щелочных металлов. Основной задачей было установление математических и построение графических зависимостей между величинами плотности солей металлов одной группы периодической системы Д.И.Менделеева, а также определение плотности нитратов FrNO_3 и E-FrNO_3 (элемент с зарядом ядра $z=119$) по полученным зависимостям путем экстраполяции плотности.

Для математического описания графических зависимостей использованы справочные данные [4]. Графические зависимости построены в различных системах координат: 1) $\rho = f(z)$; 2) $\rho/z = f(z)$; 3) $\rho = f(n)$; 4) $\ln(\rho) = f(\ln(z))$; 5) $\ln(\rho/z) = f(\ln(z))$, где ρ – плотность щелочных металлов (г/см^3), ρ/z – приведенная плотность от z (г/см^3), z – порядковый номер элемента (заряд ядра), n – номер периода.

Р и с. 1. Логарифмическая зависимость приведенной плотности нитратов щелочных металлов от заряда ядра атома металла

Зависимости в координатах $\rho = f(z)$, $\rho = f(n)$ выражены кривыми линиями, но обработка на ПЭВМ при помощи пакета Table Curve 2.03 позволила получить монотонно изменяющуюся (степенную) функцию. Значения приведенного свойства нивелируются с увеличением заряда ядра и переходом от периода к периоду (экспоненциальная зависимость). Эта зависимость построена в координатах $\rho/z=f(z)$ с достаточно высоким коэффициентом корреляции. Наиболее близкая к прямолинейной зависимости наблюдается в логарифмических координатах.

рифмических координатах для уравнения $(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$ (рис. 1).

По полученным аналитическим выражениям проведен прогноз плотности для нитрата франция и для E-FrNO₃ (z=119). Выбор оптимального значения плотности нитратов был проведен путем сравнения среднеквадратической ошибки, определенной по методу наименьших квадратов. Согласно этому методу сумма квадратов отклонений оптимальных значений параметров должна быть минимальна, а коэффициент корреляции максимален [5]:

$$\sum_{i=1}^n \delta^2_{\rho_i} = (\sum_{i=1}^n (\rho_{\text{эксп.}} - \rho_{\text{расч.}})^2)/m = \min$$

где m – число точек, используемых при описании.

Стоит отметить, что исходные справочные данные о взаимосвязи плотности и температуры нитратов металлов первой группы были подвергнуты математической обработке по описанной выше методике. В результате была установлена графоаналитическая зависимость для каждого из известных нитратов щелочных металлов: $\rho_{\text{LiNO}_3}=2,07-0,00055T$, $\rho_{\text{NaNO}_3}=2,32-0,00071T$, $\rho_{\text{KNO}_3}=2,31-0,00073T$, $\rho_{\text{RbNO}_3}=3,05-0,00097T$, $\rho_{\text{CsNO}_3}=3,62-0,0012T$.

Прогнозирование плотности нитратов металлов первой группы проводилось по двум направлениям: политермическому и изотермическому.

По первому варианту проводилось математическое описание плотности для температуры выше температуры плавления нитратов на 0, 1, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 градусов для каждого из нитратов. Наиболее оптимальной для прогнозирования функциональной зависимостью является зависимость приведенной плотности (ρ/z) от порядкового номера (заряда ядра), выраженной в логарифмических координатах. Минимальная сумма среднеквадратических отклонений, равная 0,001, и максимальный коэффициент корреляции, равный 0,998, соответствуют уравнению $(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$. В результате экстраполирования были получены следующие данные по плотности для нитратов франция и эка-франция. (табл. 1)

Т а б л и ц а 1

Политермическая зависимость плотности нитратов щелочных металлов

Температура выше T _{плав.} , на °К	Плотность нитратов щелочных металлов, г/см ³						
	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	RbNO ₃	CsNO ₃	FrNO ₃ *	E-FrNO ₃ *
0	1,7809	1,9054	1,8718	2,4795	2,8242	3,5515	4,2430
+1	1,7804	1,9047	1,8710	2,4785	2,8230	3,5510	4,2425
+10	1,7754	1,8982	1,8645	2,4698	2,8125	3,5397	4,2299
+25	1,7672	1,8874	1,8535	2,4552	2,7950	3,5218	4,2101
+50	1,7535	1,8695	1,8353	2,4309	2,7659	3,4918	4,1768
+75	1,7398	1,8517	1,8171	2,4065	2,7367	3,4608	4,1422
+100	1,7261	1,8340	1,7989	2,3822	2,7076	3,4038	4,0784
+150	1,6989	1,7988	1,7625	2,3335	2,6493	3,3703	4,0418
+200	1,6719	1,7639	1,7260	2,2848	2,5910	3,3091	3,9733

*Данные получены экстраполированием уравнения $(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$

Т а б л и ц а 2

Варьирование коэффициентов графоаналитического уравнения при изменении числа точек, взятых для описания плотности нитратов щелочных металлов при разных температурах

Температура выше T _{плав.} , на °К	Оптимальное уравнение	Коэффициенты a и b при базовых условиях		Коэффициенты a и b без учета RbNO ₃		Коэффициенты a и b без учета CsNO ₃	
		a	b	a	b	a	b
0	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2125	-1,9965	-0,2097	-2,0070	-0,2128	-1,9950
+1	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2126	-1,9956	-0,2097	-2,0061	-0,2128	-1,9938
+10	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2126	-1,9888	-0,2097	-1,9989	-0,2130	-1,9861
+25	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2127	-1,9744	-0,2098	-1,9879	-0,2132	-1,9732
+50	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2128	-1,9584	-0,2099	-1,9688	-0,2137	-1,9522
+75	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2129	-1,9393	-0,2101	-1,9497	-0,2141	-1,9306
+100	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2130	-1,9201	-0,2102	-1,9304	-0,2145	-1,9092
+150	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2133	-1,8819	-0,2104	-1,8922	-0,2154	-1,8666
+200	$(\ln(\rho/z))^{-1} = a+b/(\ln(z))^2$	-0,2134	-1,8441	-0,2106	-1,8543	-0,2162	-1,8247

Для проверки адекватности предлагаемой методики расчета были исключены из ряда входящих данных значения плотности нитрата рубидия, а затем нитрата цезия, чтобы оценить оптимальность предложенного выше уравнения, а также варьирование коэффициентов уравнения а и b. В результате было установлено, что наибольший коэффициент корреляции соответствует уравнению $(\ln(\rho/z))^{-1} = a + b/(\ln(z))^2$, коэффициенты а и b изменяются незначительно, расхождение в среднем составляет 1%. (табл. 2)

Также для подтверждения полученных спрогнозированных данных была оценена зависимость плотности нитратов щелочных металлов при температуре выше $T_{\text{плав}}$ на 1 градус и плотности при температурах выше $T_{\text{плав}}$ на 10...200°K, в случае правомерности методики расчета такая взаимосвязь должна быть прямолинейной (рис. 2).

Р и с. 2. Прямолинейная зависимость плотности нитратов щелочных металлов при температурах выше $T_{\text{плав}} + 1^\circ\text{K}$ от плотности нитратов при $T_{\text{плав}} + 10...200^\circ\text{K}$

Кроме политермического графоаналитического метода, описанного выше, можно рассмотреть другую методику, основанную на изотермических исходных данных. Проведем обработку исходных данных и найдем изотермическую зависимость плотности нитратов металлов первой группы и спрогнозируем свойства для нитратов франция и эка-франция (элемента с $z=119$). Возьмем несколько изотерм выше температуры самого тугоплавкого из известных нитратов щелочных металлов ($T_{\text{CsNO}_3}=683^\circ\text{K}$) с интервалом в 10, 20, 30, 40 градусов и произведем расчет по пяти функциональным зависимостям, описанным выше с учетом критерия оптимальности. Как и при первом методе, изотермическая зависимость приведенной плотности нитратов от заряда ядра элементов первой группы в логарифмических координатах является наиболее вероятной, минимальная сумма среднеквадратических отклонений и наибольший коэффициент корреляции соответствует уравнению $(\ln(\rho/z))^{-1} = a + b/(\ln(z))^2$. Уравнение, как и в первом случае, было подвергнуто проверке на адекватность, которая показала, что уравнение остается оптимальным при изменении количества входящих данных, а коэффициенты уравнения а и b изменяются незначительно, в пределах 1%.

Р и с. 3. Графоаналитическая зависимость плотности нитратов франция и эка-франция от температуры, полученная изотермическим методом расчета

В результате проведенной экстраполяции были получены прогнозные значения плотности нитратов FrNO_3 и E-FrNO_3 при температуре 684, 704, 724, 744°K. На основании полученных данных определим функциональную зависимость плотности этих нитратов от температуры (рис. 3). В результате графоаналитической обработки получены следующие уравнения зависимости плотности нитратов франция и эка-франция: $\rho^2_{\text{FrNO}_3}=14,38-5,04T^3$ и $\rho^2_{\text{E-FrNO}_3}=20,65-6,54T^3$

На основании полученных уравнений можно рассчитать значения плотности FrNO_3 и E-FrNO_3 при температурах выше температуры плавления нитратов на 0, 1, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 градусов (табл. 3).

Стоит отметить, что температура плавления нитратов франция и эка-франция были получены с помощью функциональных зависимостей и критериев оптимальности, описанных выше. Спрогнозированная температура плавления $\text{FrNO}_3 = 671,9 \pm 1,4^\circ\text{K}$, нитрата 119 – $688,0 \pm 2,1^\circ\text{K}$.

Т а б л и ц а 3

Зависимость плотности нитратов щелочных металлов от температуры, полученной с помощью графоаналитического описания изотерм и сравнение результатов с политермическим методом расчета

Температура выше $T_{\text{плав.}}$, на $^\circ\text{K}$	Плотность нитратов щелочных металлов, г/см^3		Абсолютное отклонение, г/см^3		Относительное отклонение, %	
	FrNO_3	E-FrNO_3	FrNO_3	E-FrNO_3	FrNO_3	E-FrNO_3
0	3,5842	4,3038	0,0327	0,0608	0,9%	1,4%
1	3,5842	4,3027	0,0332	0,0602	0,9%	1,4%
10	3,5745	4,2928	0,0348	0,0629	1,0%	1,5%
25	3,5594	4,2757	0,0376	0,0656	1,1%	1,6%
50	3,5326	4,2454	0,0408	0,0686	1,2%	1,6%
75	3,5036	4,2128	0,0428	0,0706	1,2%	1,7%
100	3,4724	4,1777	0,0686	0,0993	2,0%	2,4%
150	3,4025	4,0993	0,0322	0,0575	1,0%	1,4%
200	3,3218	4,0093	0,0127	0,0360	0,4%	0,9%

Полученные значения сравним с данными политермического расчета, приведенными в табл.1. Анализ данных табл. 1 и 3 свидетельствует, что спрогнозированные значения плотности для нитратов FrNO_3 и E-FrNO_3 , полученные двумя разными методами расчета, практически не отличаются, отклонения незначительны.

Проанализировав графические зависимости и аналитические выражения можно сделать следующие выводы:

1. построение графических зависимостей в функциональных координатах позволяет экстраполяцией определять неизвестные свойства в ряду сходных веществ, а также свойства новых элементов с достаточной точностью, не прибегая к эксперименту;
2. прогнозирование плотности нитратов металлов первой группы периодической системы можно проводить с помощью политермического и изотермического методов расчета;
3. расчет по обоим методикам, а также проведение проверок на адекватность приводит к сходным результатам по прогнозируемому свойству нитратов франция и эка-франция;
4. полученные аналитические выражения можно использовать в качестве справочного материала для определения плотности нитратов франция и эка-франция;
5. предложенная методика может быть использована для расчета других свойств неисследованных веществ и соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403.
2. Кафаров В.В. и др. Системный анализ множественных взаимосвязей теплоемкостей и других свойств простых веществ и сложных соединений / Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 2. С. 383.
3. Парфенова С.Н., Гаркушин И.К., Медовицкова Л.А. Графоаналитическое описание и прогнозирование нейтральных атомов, простых веществ элементов ПА-группы периодической системы. Самар. гос. техн. ун-т. Самара: 1999. 96с.
4. Справочник по расплавам солей, т. 1. Перевод с англ. М.: Химия, 1971. 168 с.
5. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия. 1984. 168 с.