

# 无机热化学数据库中卤化物高温熵的计算机预报

朱建中 徐桦 张未名 陈念貽

(中国科学院上海冶金研究所)

王乐靖 许志宏

(中国科学院化工冶金研究所)

陈 斌

(西安冶金建筑学院)

在 W.M.Latimer 估算化合物标准熵的方法的基础上,建立了卤化物高温熵的计算机预报方法。作为试验,未参加训练的 18 个卤化物高温熵的预报值与实验值作了对照,其偏差均小于 20 焦耳/度·摩尔,即与若干卤化物标准熵的实验误差相近。

关键词 卤化物 熵 数据库

卤化物的高温熵值是物理化学和熔盐研究所需要的重要数据。许志宏等<sup>[1]</sup>建立的“无机热化学数据库”可对已知数进行检索。为了进一步扩大数据库的应用范围,我们对未测的卤化物高温熵值的计算机预报作了初步的尝试,获得了比较满意的结果。

## 数 学 模 型

标准熵的估算方法已有不少报导,其中最著名的是 W.M.Latimer 法<sup>[2]</sup>。他认为化合物的熵是固体内正负离子熵的总和。他规定正离子熵值与该离子元素的原子量的对数成正比,负离子的熵值随与之结合的正离子的价数而异。后人对此作了改进<sup>[3,4]</sup>,但都更为繁复,更为重要的是,仅仅对标准熵作出估算远不能满足实际需要。而高温熵除由已知的高温热容计算外,其它估算方法还未见报导。

由物理化学可知,体系(卤化物)的微观状态数  $\Omega$  等于体系各个组成部分(卤化物中的正负离子)的可能状态数的乘积:

$$\Omega = \Omega^+ \times \Omega^- \quad (1)$$

其中  $\Omega^+$  和  $\Omega^-$  分别代表卤化物中正离子和负离子可能的状态数。由玻尔兹曼公式可得:

$$\begin{aligned} S &= K \ln \Omega \\ &= K \ln \Omega^+ + K \ln \Omega^- \\ &= S^+ + S^- \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $K$  为玻尔兹曼常数;  $S$ 、 $S^+$  和  $S^-$  分别为卤化物、卤化物中正离子和负离子的熵。据此, 我们可对 Latimer 的规定作如下的修正和简化: i) 相同元素不同价的正离子具有不同的熵值; ii) 负离子具有固定的熵值, 不再随与之结合的正离子的价数而变。在此基础上, 我们进一步设定卤化物的熵是它包含的正负离子熵的总和在高温下也同样适用。于是, 某一温度下卤化物的熵值  $S_{ij,T}$  是第  $i$  种正离子熵值  $S_{i,T}^+$  与第  $j$  种负离子熵值  $S_{j,T}^-$  之和:

$$S_{ij,T} = mS_{i,T}^+ + nS_{j,T}^- \quad (3)$$

其中  $m$  和  $n$  分别为卤化物中正负离子的数目。例如  $\text{MgBr}_2$  的熵值可以看作是一个镁离子的熵值与二个溴离子熵值之和。

## 预 报 方 法

根据上述模式, 将“无机热化学数据库”<sup>[1]</sup>提供的熵的实验值作为样本, 代入方程(3)中的  $S_{ij,T}$  项, 对每一个温度, 不同的正负离子均可列出一组联立方程, 然后解出正负离子的熵值  $S_{i,T}^+$  和  $S_{j,T}^-$ 。它们的最佳值可用最小二乘法来求得。令实验值与计算值之差的平方和为:

$$E^2 = \sum_i \sum_j E_{ij}^2 = \sum_i \sum_j [S_{ij,T} - (mS_{i,T}^+ + nS_{j,T}^-)]^2 \quad (4)$$

其中  $\sum_i \sum_j$  为对样本所包含的正负离子全部实有组合求和。对  $E^2$  求极小, 就能得到  $S_{i,T}^+$  和  $S_{j,T}^-$  的最佳值。先求出  $E^2$  对  $S_{i,T}^+$  和  $S_{j,T}^-$  的偏导数, 并令其为零:

$$\frac{\partial E^2}{\partial S_{i,T}^+} = -2m \left[ \sum_j S_{ij,T} - (mS_{i,T}^+ + nS_{j,T}^-) \right] = 0; \quad i = 1, 2, \dots, I \quad (5)$$

$$\frac{\partial E^2}{\partial S_{j,T}^-} = -2n \sum_i [S_{ij,T} - (mS_{i,T}^+ + nS_{j,T}^-)] = 0; \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (6)$$

其中  $I$  和  $J$  分别为样本所包含的正负离子的种类数。解  $I$  加  $J$  个联立方程, 就能求得  $I$  个  $S_{i,T}^+$  和  $J$  个  $S_{j,T}^-$  的最佳值。为保证一定的精度, 采用全主元消去法求解。这样, 按方程(4)就能计算出该温度下未测卤化物的熵值。

为了预报任意温度下卤化物的熵值, 则必须进行曲线拟合。在  $300 \sim 1600 \text{ K}$  的温度范围内, 每隔  $100 \text{ K}$  求出一组  $S_{i,T}^+$  和  $S_{j,T}^-$  的值。这一系列参数贮存在计算机中。若需要预报高温熵值的卤化物的正负离子编号分别为  $i$  和  $j$ , 则计算机从存储器中自动找出第  $i$  种正离子和第  $j$  种负离子在温度间隔为  $100 \text{ K}$  时的一组参数值, 并按照方程(3)算出这些温度下该卤化物的熵值。最后按下列经验公式<sup>[5]</sup>拟合出该卤化物的熵值随温度变化的关系:

$$S_T = A \cdot \ln(T) + 10^{-3} \cdot B \cdot T + \frac{1}{2} 10^{-6} \cdot C \cdot T^2 - \frac{1}{2} 10^5 \cdot D \cdot T^{-2} - E \quad (7)$$

其中  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  和  $E$  为该卤化物的熵值的温度系数, 它们可用线性回归 (全主元消去法) 来求得。这样, 就能预报 300K—1600K 温度范围内任意温度下该卤化物的高温熵值。

当温度高于某卤化物的相变点时, 代入方程 (3) 的  $S_{i,j,T}$  值必须扣除其相变熵值。预报时, 某卤化物的高温熵值按方程 (3) 算出后还应加上低于该温度的全部相变熵值。

为确保求得的正负离子熵值具有一定的普适性, 样本容量应当为正负离子种类数的三倍以上。样本选用的标准是: 每种正负离子在样本中出现的次数必须大于 2, 否则就不列入样本。本方法在 298K 时选用 229 个卤化物的实验熵值作为样本, 代入方程 (3), 列出 229 个联立方程, 用计算机求得 70 种正离子和 4 种负离子的熵值 (共 74 个未知数)。这样, 除了已知熵值的 229 个卤化物外, 计算机可预报 53 种卤化物的高温熵值。另外, 未选入样本的 38 种卤化物, 可用其实验熵值减去经最优化方法求得的负离子熵值而求得正离子熵值。这 38 种正离子熵值可作为参数值使用, 由此可预报 114 种卤化物的高温熵值, 然而其偏差比上述 53 种卤化物预报值的偏差要大一些。由于随着温度的上升, 实验值不断减少, 使样本所包含的正离子种类数也逐渐减少, 这样卤化物熵值可预报的数目, 温度较高时比温度较低时要少一些。

## 结 果 和 讨 论

表 1 列出了 1000K 时 88 种正负离子的熵值。其中不带 \* 号的是经最优化方法求得的, 带 \* 号的是不经最优化方法而用直接相减的方法求得的。后者只作为参考值使用。

计算值与实验值之间的偏差是鉴别数学模型好坏的判据之一。为了直观地反映高温条件下计算值偏差实验值的情况, 以实验值为横轴、计算值为纵轴作图, 计算值与实验值完全一致的点应当落在从原点出发、斜率为 1 的直线上; 计算值与实验值偏离越大则该点距直线越远。以 1000K 时为例, 158 个卤化物熵的计算值与实验值的偏离情况如图 1 所示。

为检验方法的可靠性, 本方法与 Latimer 法作了比较。结果如表 2 所示。无论从最大偏差或均方根偏差来看, 本方法均优于 Latimer 法。

为进一步检验方法的可靠性, 将非训练样本的 18 个卤化物在 300—1600K 温度范围内的计算值与实验值作了对照。图 2 给出了以  $\text{MgBr}_2$  为代表的对照结果。在 18 个卤化物中, 计算值与实验值的偏差小于 5 焦耳/度·摩尔的有 8 个; 偏差小于 10 焦耳/度·摩尔的有 8 个; 偏差小于 20 焦耳/度·摩尔的有 2 个。而作为训练样本的 229 个卤化物中, 标准熵实验值的误差最大可达 30 焦耳/度·摩尔, 误差大于 20 焦耳/度·摩尔的卤化物就有 11 种<sup>(6)</sup>。也就是说, 本方法预报卤化物高温

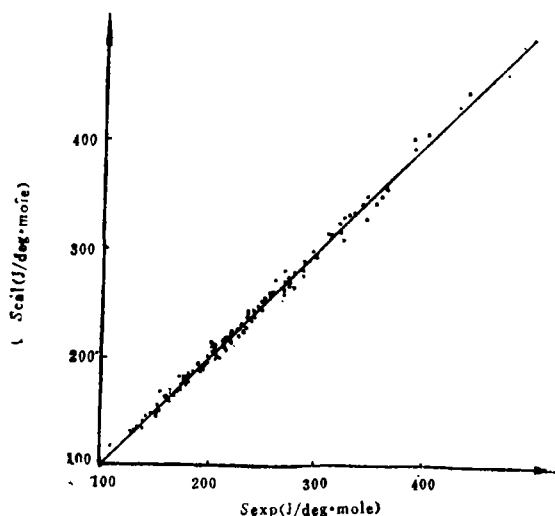


图1 1000K时计算值偏离实验值的情况

Fig. 1 Deviation between experimental values and calculated values in 1000K.

熵的偏差大体上与卤化物标准熵的实验误差相近。因此可以认为本方法的预报值是可靠的。

表 1 1000K 时离子的熵值 (J/deg mol)  
Table 1 Ion Entropies at 1000K (J. deg mol)<sup>-1</sup>

| 离子<br>ion         | 熵值<br>S | 离子<br>ion         | 熵值<br>S | 离子<br>ion         | 熵值<br>S |
|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| Ag <sup>+</sup>   | 144.094 | Mg <sup>2+</sup>  | 137.394 | *Tb <sup>3+</sup> | 214.293 |
| *Al <sup>3+</sup> | 154.799 | Mn <sup>2+</sup>  | 165.475 | *Te <sup>4+</sup> | 292.929 |
| Ba <sup>2+</sup>  | 177.766 | *Mn <sup>3+</sup> | 202.939 | *Th <sup>2+</sup> | 180.553 |
| Be <sup>2+</sup>  | 120.515 | Na <sup>+</sup>   | 114.782 | *Th <sup>3+</sup> | 214.695 |
| *Bi <sup>3+</sup> | 239.466 | *Nb <sup>2+</sup> | 166.818 | Th <sup>4+</sup>  | 250.857 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 151.936 | *Nb <sup>4+</sup> | 239.708 | Ti <sup>2+</sup>  | 135.058 |
| Cd <sup>2+</sup>  | 167.191 | Nb <sup>5+</sup>  | 304.676 | Ti <sup>3+</sup>  | 197.360 |
| Ce <sup>3+</sup>  | 206.893 | Nd <sup>3+</sup>  | 213.594 | *Ti <sup>4+</sup> | 220.771 |
| Co <sup>2+</sup>  | 160.122 | Ni <sup>2+</sup>  | 152.824 | Tl <sup>+</sup>   | 156.523 |
| *Co <sup>3+</sup> | 192.623 | Np <sup>3+</sup>  | 230.397 | *Tl <sup>3+</sup> | 193.728 |
| Cr <sup>2+</sup>  | 161.926 | Pb <sup>2+</sup>  | 201.851 | U <sup>3+</sup>   | 218.549 |
| Cr <sup>3+</sup>  | 178.867 | Pd <sup>2+</sup>  | 158.381 | U <sup>4+</sup>   | 263.726 |
| Cs <sup>+</sup>   | 148.237 | Pr <sup>3+</sup>  | 212.104 | *U <sup>5+</sup>  | 318.981 |
| Cu <sup>+</sup>   | 129.061 | *Pt <sup>3+</sup> | 199.403 | *U <sup>6+</sup>  | 371.143 |
| *Cu <sup>2+</sup> | 147.471 | Pu <sup>3+</sup>  | 221.751 | V <sup>2+</sup>   | 145.738 |
| *Dy <sup>3+</sup> | 206.990 | *Pu <sup>4+</sup> | 287.857 | V <sup>3+</sup>   | 179.336 |
| *Er <sup>3+</sup> | 205.492 | *Pu <sup>6+</sup> | 354.716 | V <sup>4+</sup>   | 253.933 |
| *Eu <sup>3+</sup> | 187.542 | Rb <sup>+</sup>   | 136.858 | Y <sup>3+</sup>   | 198.269 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 173.895 | Rh <sup>3+</sup>  | 202.165 | *Yb <sup>2+</sup> | 190.899 |
| *Fe <sup>3+</sup> | 192.795 | *Ru <sup>3+</sup> | 198.038 | *Yb <sup>3+</sup> | 199.047 |
| Gd <sup>3+</sup>  | 206.115 | Sb <sup>3+</sup>  | 212.983 | Zn <sup>2+</sup>  | 156.297 |
| *Ge <sup>4+</sup> | 290.636 | Sc <sup>3+</sup>  | 180.101 | Zr <sup>2+</sup>  | 159.566 |
| *Hf <sup>2+</sup> | 183.236 | *Se <sup>4+</sup> | 167.810 | Zr <sup>3+</sup>  | 191.334 |
| Hf <sup>4+</sup>  | 245.567 | Si <sup>4+</sup>  | 234.167 | Zr <sup>4+</sup>  | 226.484 |
| Hg <sup>2+</sup>  | 184.504 | *Sm <sup>2+</sup> | 187.166 |                   |         |
| In <sup>+</sup>   | 148.948 | *Sm <sup>3+</sup> | 210.937 |                   |         |
| *Ir <sup>3+</sup> | 159.884 | Sn <sup>2+</sup>  | 193.619 | F <sup>-</sup>    | 7.562   |
| K <sup>+</sup>    | 127.609 | Sr <sup>2+</sup>  | 172.920 | Cl <sup>-</sup>   | 22.959  |
| La <sup>3+</sup>  | 203.851 | *Ta <sup>3+</sup> | 210.267 | Br <sup>-</sup>   | 36.870  |
| Li <sup>+</sup>   | 101.511 | Ta <sup>5+</sup>  | 293.996 | I <sup>-</sup>    | 46.721  |

\* 含有该种正离子的卤化物只有一种有实验值。它的值是由卤化物的实验熵值减去由最优化方法求得的相应负离子熵值而得到的，因此只作为参考值使用。

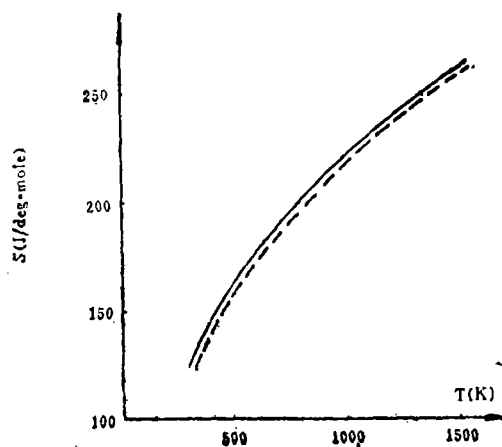
\* There is only one experimental value in halides contained this cation component. As the value equals to the difference between the experimental halide entropy and the corresponding anion entropy obtained by optimization method, so it is for reference only.

表 2 两种计算方法的均方根偏差和最大偏差 (J/deg·mol) 的比较

Table 2 Comparison of RMS and Maximum Error in J/deg mole of Two Calculated Methods

| 阴离子<br>anion.   | 化合物序号<br>No. of<br>compd. | 均方根偏差<br>RMS<br>error | 最大偏差<br>Max.<br>error | 化合物序号<br>No. of<br>compd. | 均方根偏差<br>RMS<br>error | 最大偏差<br>Max. <sup>1)</sup><br>error |
|-----------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| F <sup>-</sup>  | 44                        | 9.282                 | 29.626                | 50                        | 6.109                 | 13.448                              |
| Cl <sup>-</sup> | 60                        | 10.023                | 35.378                | 68                        | 5.231                 | 12.920                              |
| Br <sup>-</sup> | 52                        | 12.207                | 35.169                | 57                        | 5.217                 | 15.035                              |
| I <sup>-</sup>  | 51                        | 9.014                 | 28.052                | 54                        | 5.518                 | 19.850                              |
| 总计(All)         | 207                       | 10.270                | 35.378                | 229                       | 5.595                 | 19.850                              |

1)取对数值。(absolute value)

图2 以 MgBr<sub>2</sub> 例, 不同温度下计算值与实验值的比较

实线·····实验值

虚线·····计算值

Fig. 2 Comparison between experimental values and calculated values of MgBr<sub>2</sub> at different temperatures.

solid line—experimental values

dotted line—calculated value

## 参 考 文 献

- [1] 许志宏, 王乐珊 化工冶金, **5** (1), 88, (1980)。
- [1] Latimer, W.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (4), 1480, (1951).
- [3] J.A. Sommens & E.F. Westrum, *J. Chem. Thermodynamics*, **8** (12), 1115, (1976).
- [4] Sommens J.A., & Westrum, E.F., *J. Chem. Thermodynamics*, **9** (1), 1, (1977).
- [5] Weast, R.C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 59th Edition, CRC Press, Inc., (1978), P. D-61.
- [6] Kubasche Wski O., Alcock C.B., *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edition Cox & Myman Ltd., (1979).

# PREDICTION OF HIGH TEMPERATURE ENTROPY OF HALIDE FOR INORGANIC THERMODYNAMIC CHEMISTRY DATABASE

Zhu Jianzhong Xu Hua Zhang Weiming chenNiany

*(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)*

Wang Leshan Xu Zh hong

*(Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, Academia Sinica)*

Chen Bing

*(Xian Metallurgy and Architectur College)*

A method for the estimation of high temperature entropy of halides has been established. The values of the entropy of 18 compounds at different temperatures have been predicted by this method. The root mean square errors of them are all less than 20 J/deg·mole which is comparable with the experimental error of the standard entropy determination of some halides.

**Keywords** halide entropy database