

11,19

Теплоемкость оксидных соединений, образующихся в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2(\text{WO}_3)$, $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3(\text{WO}_3)$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TeO}_2(\text{UO}_3)$

© Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов, Н.А. Галиахметова

Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в Редакцию 4 октября 2023 г.

В окончательной редакции 4 октября 2023 г.

Принята к публикации 5 октября 2023 г.

Показано, что зависимость стандартной теплоемкости $C_{p,298}^o = f(n)$ оксидных соединений $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ (WO_3 , B_2O_3 , TeO_2 , UO_3), где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, от концентрации второго компонента носит линейный характер. На основании полученных зависимостей $C_{p,298}^o = f(n)$ уточнена имеющаяся информация о теплоемкостях сложных соединений на основе оксидов щелочных металлов. Стандартные теплоемкости анализируемых оксидных соединений рассчитаны по эмпирическим уравнениям.

Ключевые слова: сложные оксидные соединения, стандартная теплоемкость.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56559.218

1. Введение

Для термодинамического моделирования фазовых равновесий необходимы надежные данные по термодинамическим свойствам исходных компонентов и образующихся соединений. Согласно [1,2], ревизия термодинамической информации и накопления новой не может быть решена, если опираться только на экспериментальные результаты. По мнению авторов указанных работ, альтернативным источником получения новой информации может служить развитие расчетных методов. Так, например, хорошие результаты дает метод регрессионного анализа [3,4]. Для получения таких данных используют и различные корреляции, установленные Карапетьянцем [5,6]. Подобная корреляция установлена между стандартной теплоемкостью силикатов щелочных металлов $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, $\text{Rb}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ и значением n [4]. Следует отметить, что погрешность измерения теплоемкости зависит не только от метода ее определения, но и от воспроизводимости состава и свойств измеряемого материала [7]. С учетом этого представлялось необходимым установить влияние состава оксидных соединений, образующихся в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$, $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3$, $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TeO}_2$, $\text{Cs}_2\text{O}-\text{UO}_3$, на их теплоемкости, сравнить их экспериментальные значения с рассчитанными по различным модельным представлениям.

2. Результаты и обсуждение

Как и в работах [4,8,9], соединения представим в виде $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ (WO_3 , B_2O_3 , TeO_2 , UO_3), где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. При этом изменения структуры с изменением состава в этих системах учитывать, аналогично [8], не будем.

На рис. 1–3 показано влияние концентрации второго компонента на молярную теплоемкость соединений, образующихся в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ (рис. 1), $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3$ (рис. 2), $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{UO}_3$ (рис. 3).

Видно, что во всех случаях наблюдаются линейные зависимости $C_{p,298}^o = f(n)$. Полученные данные для анализируемых систем могут быть описаны уравнениями ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$):

$$C_{p,298}^o(\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2) = (77.49 \pm 5.92) + (54.31 \pm 1.87) \cdot n_{\text{TiO}_2}, \quad (1)$$

$$C_{p,298}^o(\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3) = (72.10 \pm 0.73) + (70.63 \pm 0.32) \cdot n_{\text{WO}_3}, \quad (2)$$

$$C_{p,298}^o(\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3) = (75.00 \pm 18.50) + (59.92 \pm 6.87) \cdot n_{\text{B}_2\text{O}_3}, \quad (3)$$

$$C_{p,298}^o(\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3) = (84.03 \pm 0.74) + (68.08 \pm 0.30) \cdot n_{\text{WO}_3}, \quad (4)$$

$$C_{p,298}^o(\text{Cs}_2\text{O}-\text{TeO}_2) = (74.12 \pm 1.93) + (60.66 \pm 0.84) \cdot n_{\text{TeO}_2}, \quad (5)$$

$$C_{p,298}^o(\text{Cs}_2\text{O}-\text{WO}_3) = (75.71 \pm 0.64) + (77.61 \pm 0.50) \cdot n_{\text{WO}_3}. \quad (6)$$

Коэффициенты корреляции уравнений (1)–(6) равны соответственно: 0.9982, 0.9999, 0.9871, 0.9999, 0.9999 и 0.9998. Необходимые данные по молярной теплоемкости сложных оксидов для построения графиков, приведенных на рис. 1–3, брали из работы [10], а оксидов

Таблица 1. Рассчитанные значения теплоемкостей $C_{p,298}^o$ оксидных соединений на основе щелочных металлов по различным модельным представлениям $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Соединение	[10]	НК	ИМК	Кел	ГВ
Na_2TiO_3	126.77	123.66 (-2.45)	129.20 (1.92)	128.87 (1.63)	127.10 (0.26)
$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	193.13	178.76 (-7.44)	188.11 (-2.60)	187.45 (-2.94)	186.11 (-3.64)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	249.66	233.86 (-6.33)	247.02 (-1.07)	246.00 (-1.47)	244.21 (-2.19)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	397.23	399.16 (0.49)	423.69 (6.66)	421.77 (6.17)	418.56 (5.37)
Na_2WO_4	141.77	141.36 (-0.29)	—	149.39 (5.37)	146.84 (3.57)
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	2154.2	214.16 (-0.03)	—	—	224.37 (4.74)
$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	354.45	359.76 (1.50)	—	—	378.86 (6.88)
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	170.30	210.49 (23.60)	197.30 (15.85)	186.16 (9.31)	195.34 (14.70)
$\text{K}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$	265.34	273.47 (3.07)	259.60 (-2.16)	—	252.94 (-4.67)
$\text{K}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$	319.06	336.45 (5.45)	321.90 (0.89)	—	315.05 (-1.26)
K_2WO_4	150.81	157.33 (4.32)	—	149.39 (-0.94)	154.99 (2.78)
$\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$	221.00	230.13 (4.13)	—	—	232.54 (5.22)
$\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	288.10	302.93 (5.15)	—	—	310.38 (7.73)
$\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	356.40	375.73 (5.42)	—	—	386.80 (8.53)
Cs_2TeO_3	133.87	139.78 (4.42)	—	135.15 (0.96)	148.48 (10.92)
$\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$	193.00	203.66 (5.52)	—	199.17 (3.20)	218.78 (13.36)
$\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_9$	318.20	331.42 (4.16)	—	327.21 (2.83)	318.45 (0.08)
Cs_2UO_4	152.75	157.09 (2.84)	163.20 (6.84)	153.14 (0.26)	164.31 (7.57)
$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$	231.23	238.28 (3.05)	247.50 (7.03)	235.17 (1.70)	300.43 (29.93)

Примечание. В скобках — отклонение расчетных данных от экспериментальных величин, приведенных в работе [10], %. Пропуски — отсутствие исходных данных для расчетов.

щелочных металлов — в [4,10,11]. Для сравнения значений $C_{p,298}^o$ сложных оксидов был проведен расчет по различным модельным представлениям: аддитивным методом Неймана-Коппа (НК) [10,12], инкрементным методом Кумока (ИМК) [13], Келлога (Кел) [14,15], групповых вкладов (ГВ) [16]. Эти результаты приведены в табл. 1.

Из нее следует, что наибольшее отклонение от экспериментальных значений теплоемкости для всех моделей наблюдается для соединения $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Кроме того, для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ коэффициент корреляции имеет

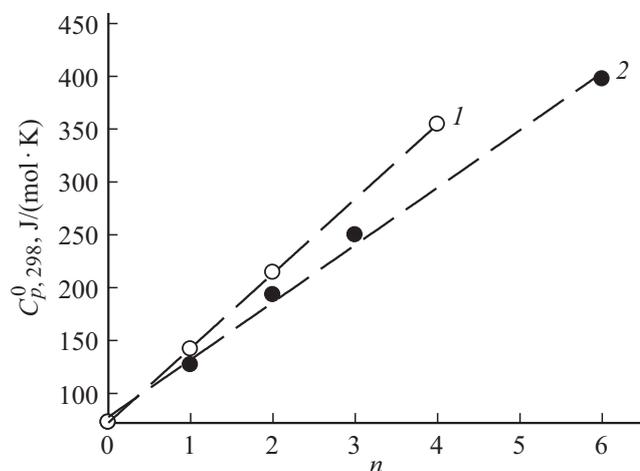


Рис. 1. Влияние концентрации второго компонента на молярную теплоемкость соединений $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$ (1) и $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ (2).

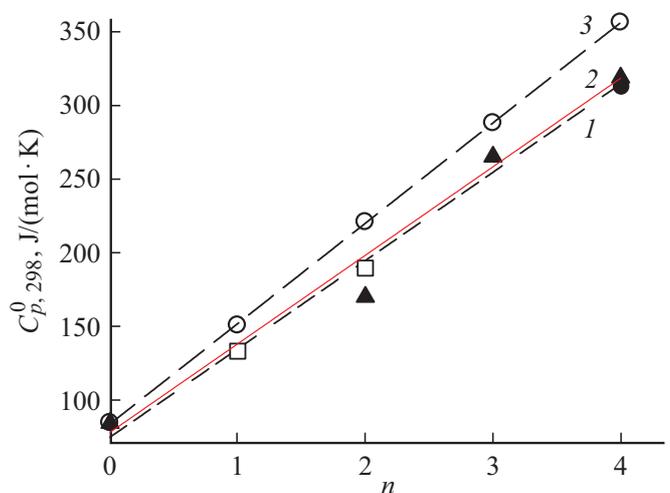
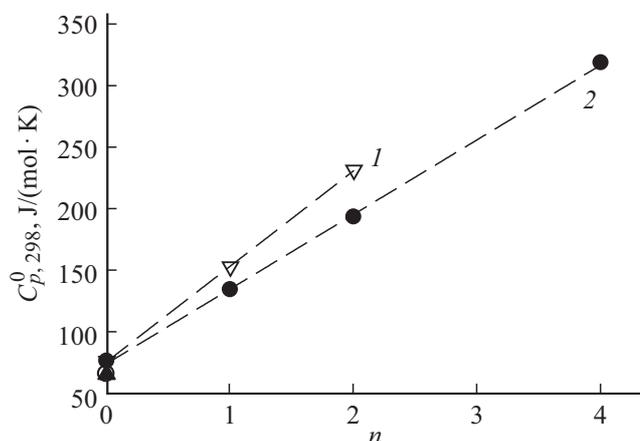


Рис. 2. Влияние концентрации второго компонента на молярную теплоемкость соединений образующихся оксидных соединений в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (1, 2) и $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3$ (3), квадратные символы — данные работы [19].

наименьшее значение (уравнение (3)). Из рис. 2 видно, что именно для соединения $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ значение $C_{p,298}^o$ плохо укладывается на прямую линию. Можно предположить, что для этого соединения получены заниженные значения теплоемкости. Не исключено, что это может быть связано с составом полученного образца. По данным [17,18], свойства B_2O_3 сильно зависят от режима отжига и степени обезвоживания. Поэтому в

Таблица 2. Рассчитанные значения $C_{p,298}^o$ для $K_2B_2O_4$ и $K_2B_4O_7$

Соединение	[19]	НК	ИМК	Кел	ГВ
$K_2B_2O_4$	134.0	147.51 (10.08)	135.0 (0.75)	–	136.69 (2.01)
$K_2B_4O_7$	189.8	210.49 (10.90)	197.3 (3.77)	186.16 (–1.92)	195.34 (2.79)

Рис. 3. Влияние концентрации второго компонента на молярную теплоемкость соединений Cs_2O-UO_3 (1) и Cs_2O-TeO_2 (2).

ряде работ проводят прокалывание таких боратов от 5 до 13 суток [19].

С учетом данных по теплоемкости $K_2B_2O_4$ и $K_2B_4O_7$ [19] (рис. 2) уравнение (3) принимает следующий вид:

$$C_{p,298}^o(K_2O-B_2O_3) = (78.32 \pm 6.09) + (60.07 \pm 2.49) \cdot n_{B_2O_3}. \quad (7)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (7) равен 0.9974. С использованием этих результатов был сделан расчет теплоемкости этих соединений по методам, описанным выше. Полученные данные приведены в табл. 2.

Из нее следует, что в этом случае наблюдается лучшее согласие с имеющимися данными. На основании этого можно прийти к заключению, что установленная корреляция $C_{p,298}^o = f(n)$ позволяет уточнять имеющиеся данные по теплоемкости сложных оксидных соединений.

Заметим, что подобные зависимости $C_{p,298}^o = f(n)$ установлены и для систем $SrO-Bi_2O_3$, $V_2O_5-Bi_2O_3$ и $PbO-Fe_2O_3$ [20].

3. Заключение

Установлено, что значения стандартной теплоемкости $C_{p,298}^o = f(n)$ оксидных соединений $Na_2O \cdot nTiO_2$, $Na_2O \cdot nWO_3$, $K_2O \cdot B_2O_3$, $K_2O \cdot nWO_3$, $Cs_2O \cdot nTeO_2$ и $Cs_2O \cdot nUO_3$ в зависимости от концентрации второго

компонента изменяются линейно. По полученным зависимостям $C_{p,298}^o = f(n)$ уточнены имеющиеся данные по теплоемкостям сложных соединений на основе оксидов щелочных металлов. По эмпирическим уравнениям рассчитаны стандартные значения теплоемкостей анализируемых оксидных соединений.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства „Приоритет-2030“ для Сибирского федерального университета при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО „Сибирский федеральный университет“, проект № FSRZ-2020-0013.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильных. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных. OWN). УрО РАН, Екатеринбург (1997). 230 с.
- [2] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин. Некоторые закономерности изменения и метода расчета термодинамических свойств неорганических соединений. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 135 с.
- [3] М.В. Штенберг, В.А. Бычинский, О.Н. Королева, Н.М. Короготова, А.А. Тупицин, С.В. Фомичев, В.А. Кренин. ЖНХ **62**, 11, 1479 (2017).
- [4] Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов. ФТТ **65**, 3, 478 (2023).
- [5] М.Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Химия, М. (1975). 583 с.
- [6] А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков, Е.Г. Фирсова. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. Лань, СПб. (2018). 208 с.
- [7] И.А. Успенская, А.С. Иванов, Н.М. Константинова, И.Б. Куценко. ЖФХ **96**, 9, 1302 (2022).
- [8] В.В. Богач, С.В. Добрыднцев, В.С. Бесков. ЖНХ **46**, 7, 1127 (2001).
- [9] О.С. Русаль, О.В. Еремин. Геохимия **67**, 10, 978 (2022).
- [10] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejc, P. Abraham. Thermochim. Acta **395**, 27 (2003).
- [11] J. Leitner, D. Sedmidubský, P. Chuchvalec. Ceramics-Silikáty **46**, 1, 29 (2002).
- [12] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, P. Svoboda. Thermochim. Acta **497**, 7 (2010).

- [13] В.Н. Кумок. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Наука, Новосибирск (1987). С. 108–123.
- [14] О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. Metallургическая термодинамика. Металлургия, М. (1982). 392 с.
- [15] P.J. Spencer. *Thermochim. Acta* **314**, 1 (1998),
- [16] A.T.M.G. Mostafa, J.M. Eakman, M.M. Montoya, S.L. Yarblo. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 343 (1996).
- [17] Г. Роусон. Неорганические стеклообразующие системы. Мир, М. (1979). 312 с.
- [18] А.А. Аппен. Химия стекла. Химия, Л. (1970). 352 с.
- [19] А.А. Тупицин, С.В. Ясько, В.А. Бычинский, С.В. Фомичев, Э.Б. Ширибазарова, О.Н. Королева. *ЖНХ* **68**, 5, 630 (2023).
- [20] Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов. *Журн. Сиб. федерального ун-та. Химия* **16**, 3, 417 (2023).

Редактор Т.Н. Василевская