

11,19

Теплоемкость силикатов щелочных металлов

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

Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в Редакцию 10 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 10 декабря 2022 г.

Принята к публикации 12 декабря 2022 г.

Установлено, что при 298 К молярная теплоемкость силикатов щелочных металлов $K_2O \cdot nSiO_2$, $Rb_2O \cdot nSiO_2$ и $Cs_2O \cdot nSiO_2$ при изменении n от 1 до 4 изменяется линейно. На основании зависимостей $C_{p,298}^\circ = f(n)$ уточнены значения теплоемкостей K_2O , Rb_2O и Cs_2O .

Ключевые слова: теплоемкость, оксиды и силикаты щелочных металлов.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54748.551

1. Введение

Силикаты щелочных металлов широко используются в производстве стекла и керамики [1], фотоситалов [2], как химически инертный материал для флаконов и ампул, содержащих лекарственные препараты [3], посуды и др. Несмотря на интерес к подобным материалам, остается до конца не решенным вопрос о диаграммах состояния систем M_2O-SiO_2 ($M = Li-Cs$) [4–8]. Если для системы Li_2O-SiO_2 получены полные данные, то для Cs_2O-SiO_2 информации недостаточно. Установлено, что в системах Li_2O-SiO_2 и Na_2O-SiO_2 образуются соединения составов 1:1 и 1:2, в то время как в системах $K_2O(Rb_2O, Cs_2O)-SiO_2$ — 1:1, 1:2 и 1:4 [4–9].

Для термодинамического моделирования диаграмм состояния систем M_2O-SiO_2 требуются надежные сведения о термодинамических свойствах всех образующихся соединений. Имеющиеся данные несколько различаются между собой [9–15]. Известно, что на основании данных по теплоемкости $C_p = f(T)$ определяют температурные зависимости термодинамических свойств неорганических веществ [16], поэтому от точности полученных значений теплоемкости будет зависеть точность расчета энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. В свою очередь, погрешность определения теплоемкости зависит не только от метода ее измерения, но и от воспроизводимости свойств исследуемого материала [16]. С учетом сказанного выше представлялось необходимым уточнить данные по теплоемкости оксидов щелочных металлов M_2O , установить влияние состава образующихся соединений в системах K_2O-SiO_2 , Rb_2O-SiO_2 , Cs_2O-SiO_2 на их теплоемкость, сравнить экспериментальные значения $C_{p,298}^\circ$ этих соединений с величинами, рассчитанными по различным модельным представлениям.

2. Результаты и обсуждение

Поскольку Li_2O и Na_2O образуют с SiO_2 соединения 1:1 и 1:2, а остальные оксиды щелочных металлов 1:1, 1:2 и 1:4, то представим последние, следуя при этом авторам [17,18], в виде $M_2O \cdot nSiO_2$, где n — число молей второго компонента. Подобно [17], изменения структуры при изменении состава в этих системах учитывать не будем.

На рисунке в координатах $C_{p,298}^\circ = f(n)$ показано влияние содержания второго компонента на молярную теплоемкость образующихся оксидных соединений в системах K_2O-SiO_2 , Rb_2O-SiO_2 и Cs_2O-SiO_2 . Полученные результаты могут быть описаны линейным уравнением

$$C_{p,298}^\circ = a + bn, \quad (1)$$

которое для анализируемых систем имеет следующий вид ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$):

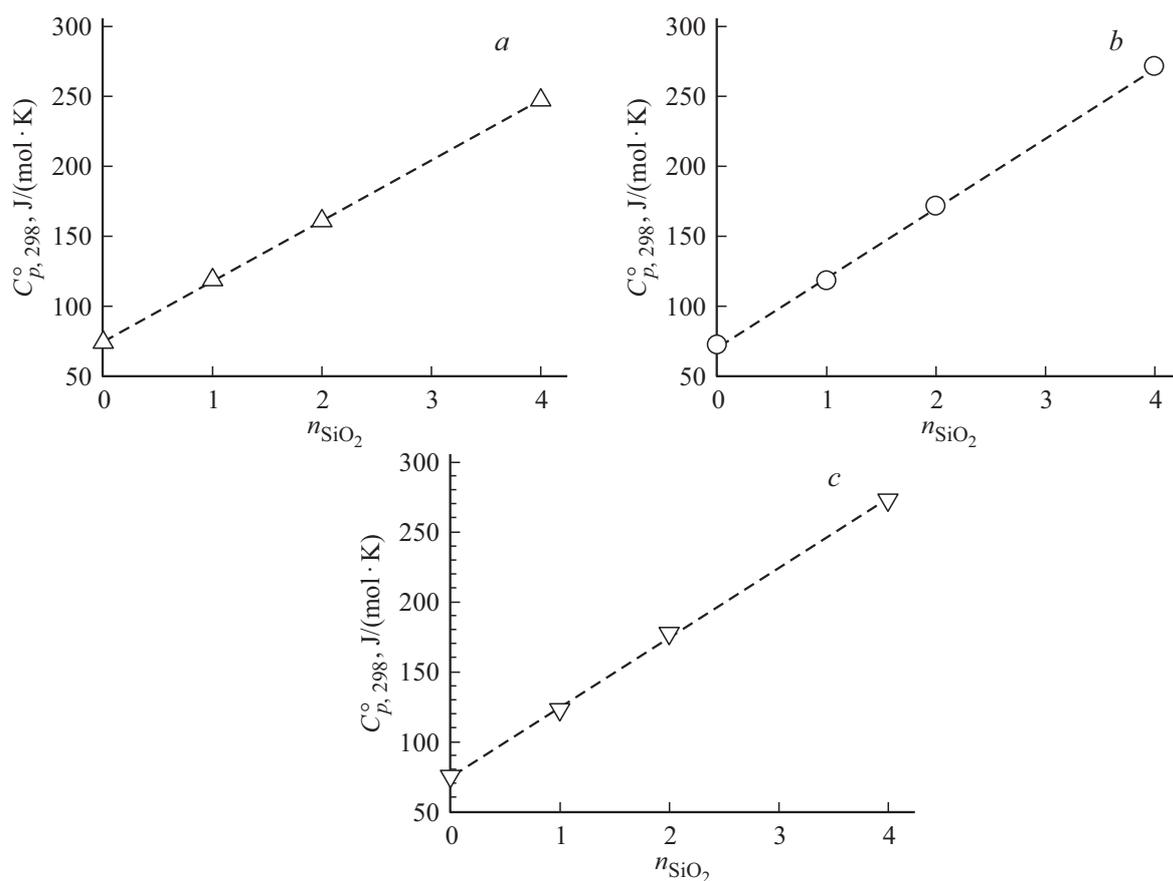
$$C_{p,298}^\circ(K_2O-SiO_2) = (74.63 \pm 0.60) + (43.13 \pm 0.26)n_{SiO_2}, \quad (2)$$

$$C_{p,298}^\circ(Rb_2O-SiO_2) = (69.98 \pm 1.76) + (50.10 \pm 0.77)n_{SiO_2}, \quad (3)$$

$$C_{p,298}^\circ(Cs_2O-SiO_2) = (74.66 \pm 1.91) + (49.74 \pm 0.83)n_{SiO_2}, \quad (4)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (2–4) равны, соответственно, 0.9999, 0.9998 и 0.9997. При построении графиков, представленных на рисунке, использованы значения теплоемкости силикатов щелочных металлов, взятые из обзорной работы [10]. Из уравнений (2–4) следует, что при $n = 0$ значения молярной теплоемкости должны соответствовать оксидам щелочных металлов. В нашем случае они равны для K_2O , Rb_2O и Cs_2O , соответственно, 74.63 ± 0.60 , 69.98 ± 1.76 и $74.66 \pm 1.91 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Сопоставление этих значений с данными других авторов, представленными в табл. 1, показывает, что



Влияние содержания SiO_2 на молярную теплоемкость образующихся оксидных соединений в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (a), $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (b) и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (c).

Таблица 1. Теплоемкость оксидов щелочных металлов ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) по данным разных авторов

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
57.17 [9]	72.42 [9]	84.64 [9]	78.70 [10]	75.90 [10]
54.25 [10]	68.56 [10]	84.53 [10]	74.0 [12]	76.0 [12]
54.1 [11]	72.95 [11]	83.7 [11]	71.72 [13]	
54.1 [12]	69.1 [12]	74.0 [12]	74.0 [20]	
54.26 [13]	72.43 [13]	72 [20]		
54.13 [14]	71.69 [14]			
54.25 [19]	69.1 [19]			
54.1 [20]	72.2 [19]			
	69.1 [20]			

для K_2O лучшее согласие наблюдается с результатами работ [12,20], для Rb_2O — [13], а для Cs_2O — [10,12]. Можно полагать, что точность определения таким методом теплоемкости оксидов щелочных металлов будет определяться данными для соответствующих силикатов щелочных металлов.

Расчет теплоемкости силикатов щелочных металлов Li_2O (Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) $\cdot n\text{SiO}_2$ при 298 К проводили по различным модельным представлениям: ад-

дитивным методом Неймана–Копфа (НК) [10,16], инкрементным методом Кумока (ИМК) [21], методами групповых вкладов (ГВ) [22] и регрессионного анализа (МРА) [15]. Полученные результаты приведены в табл. 2 (данные по теплоемкости исходных оксидов для расчета методом НК взяты из работы [10]). Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментальными данными [10] имеют значения $C_{p,298}^{\circ}$, рассчитанные методом регрессионного анализа. К сожалению, этим методом не удалось определить теплоемкости силикатов рубидия и цезия, так как в работе [15] не приведены исходные величины для Rb_2O и Cs_2O .

Учитывая сложность получения образцов оксидов щелочных металлов для измерения теплоемкости, для них нами был проведен расчет $C_{p,298}^{\circ}$ методами ИМК, ГВ, Келлога (Кел) [14,23] с использованием значений температур плавления T_m [13] в соответствии с соотношением [19]:

$$C_{p,298}^{\circ} = Km/T_m^{1/4}, \quad (5)$$

где m — число атомов в молекуле кристаллического вещества, $K = 138$. Кроме того, расчет выполнен и по методу Л.И. Ивановой [24] с использованием полуэмпирической формулы

$$C_{p,298}^{\circ} = m(22.14 + 8.32T/T_m). \quad (6)$$

Таблица 2. Рассчитанные значения теплоемкости $C_{p,298}^{\circ}$ силикатов щелочных металлов по различным модельным представлениям ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

Соединение	[10]	НК	ИМК	ГВ	МРА
Li_2SiO_3	100.00	98.67 (–1.33)	103.60 (3.6)	102.52 (2.52)	98.02 (–1.98)
$Li_2Si_2O_5$	138.77	143.09 (3.11)	149.10 (3.11)	146.33 (5.45)	141.58 (2.03)
Na_2SiO_3	111.81	112.98 (0.98)	115.80 (3.57)	116.34 (4.06)	112.02 (0.19)
$Na_2Si_2O_5$	156.50	157.40 (0.58)	161.30 (3.39)	158.25 (1.12)	155.58 (–0.59)
K_2SiO_3	118.70	128.95 (8.61)	118.20 (–0.42)	122.25 (2.99)	120.07 (1.15)
$K_2Si_2O_5$	160.95	173.37 (7.72)	163.70 (1.87)	167.14 (3.85)	163.63 (1.66)
$K_2Si_4O_9$	247.20	262.21 (6.07)	254.70 (3.03)	254.68 (3.03)	250.76 (1.44)
Rb_2SiO_3	117.45	123.12 (4.83)	123.80 (5.41)	122.56 (4.35)	–
$Rb_2Si_2O_5$	170.72	167.54 (–1.86)	169.30 (–0.83)	167.49 (–1.89)	–
$Rb_2Si_4O_9$	270.89	256.38 (–5.36)	260.89 (–3.69)	255.30 (–5.55)	–
Cs_2SiO_3	122.23	120.30 (–1.58)	124.40 (1.77)	121.85 (–0.31)	–
$Cs_2Si_2O_5$	176.73	164.74 (–6.98)	169.90 (–3.86)	166.56 (–5.75)	–
$Cs_2Si_4O_9$	272.86	253.58 (–7.06)	260.90 (–4.38)	254.81 (–6, 61)	–

Примечание. В скобках — отклонение расчетных данных от экспериментальных, полученных в работе [10], %.

Таблица 3. Расчет $C_{p,298}^{\circ}$ для оксидов щелочных металлов по различным модельным представлениям ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

Оксид	ИМК	ГВ	Кел	Уравнение (5)	Уравнение (6)
Li_2O	58.1	57.90	57.73	61.90	70.14
Na_2O	70.3	69.68	70.29	70.44	72.65
K_2O	72.7	78.10	70.29	73.99	74.01
Rb_2O	78.3	78.64	71.13	75.59	74.68
Cs_2O	78.9	7830	71.13	78.72	76.19

Полученные результаты приведены в табл. 3. Можно отметить, что лучшее согласие с имеющимися данными (табл. 1) дают инкрементный метод Кумока, групповых вкладов, а также расчет с использованием уравнения (5).

3. Заключение

Установлено, что значения $C_{p,298}^{\circ}$ силикатов щелочных металлов $K(Rb,Cs)_2O \cdot nSiO_2$ в зависимости от содержания второго компонента изменяются линейно. По полученным зависимостям $C_{p,298}^{\circ} = f(n)$ уточнены значения теплоемкостей оксидов щелочных металлов $K(Rb, Cs)_2O$. По различным модельным представлениям рассчитаны значения теплоемкостей силикатов и оксидов щелочных металлов при 298 К.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.И. Зайцев, Н.Е. Щелкова, Н.П. Лякишев, Б.М. Могутнов. ЖФХ 74, 6, 1021 (2000).

[2] Г.А. Сычева, Т.Г. Костырева. Физ. и хим. стекла 40, 5, 679 (2014).

[3] М.А. Муссаева, М.А. Ибрагимов, Ш.Н. Бузриков. Физ. и хим. стекла 44, 3, 217 (2018).

[4] Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 1. Двойные системы. Наука, М.–Л. (1965). 546 с.

[5] Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I. / Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Наука, Л. (1985). 284 с.

[6] S.I. Shornikov. Exp. Geosci. 19, 1, 108 (2013).

[7] P.C. Soares Jr., E.D. Zanotto, V.M. Fokin, H. Jain. J. Non-Cryst. Solids 331, 217 (2003).

[8] А.И. Зайцев, Н.Е. Щелкова, Н.П. Лякишев, Б.М. Могутнов. ЖФХ 74, 7, 1159 (2000).

[9] Ю.Д. Третьяков. Твердофазные реакции. Химия, М. (1978). 360 с.

[10] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Stdmidubský, A. Strejc, P. Abrman. Thermochim. Acta 395, 27 (2003).

[11] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Химия, Л. (1978). 392 с.

[12] А.И. Волков, И.М. Жарский. Большой химический справочник. Современ. шк., Минск (2005). 608 с.

[13] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1978). 472 с.

[14] О. Кубашевский, С.Б. Оллокк. Металлургическая термодинамика. Металлургия, М. (1978). 472 с.

[15] М.В. Штенберг, В.А. Бычинский, О.Н. Королева, Н.М. Коробатова, А.А. Тупицын, С.В. Фомичев, В.А. Кренив. ЖНХ 62, 11, 1479 (2017).

[16] И.С. Успенская, А.С. Иванов, Н.М. Константинова, И.Б. Куценок. ЖФХ 96, 9, 1302 (2022).

[17] В.В. Богач, С.В. Добрыднел, В.С. Бесков. ЖНХ 46, 7, 1127 (2001).

[18] О.С. Русаль, О.В. Еремин. Геохимия 67, 10, 978 (2022).

[19] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 135 с.

- [20] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [21] В.Н. Кумок. Прямые согласования методик оценки термодинамических характеристик. Наука, Новосибирск (1987). С. 108–123.
- [22] A.T.M.G. Mostafa, J.M. Eakman, M.M. Montoya, S.L. Yarblo. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 343 (1996).
- [23] P.J. Spencer. *Thermochim. Acta* **314**, 1 (1998).
- [24] А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков, Е.Г. Фирсова. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. Лань, СПб. (2018). 208 с.

Редактор Е.Ю. Флегонтова