

К. Т. РУСТЕМБЕКОВ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СЕЛЕНИТА И ТЕЛЛУРИТА КАЛИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15–673 К

(Представлена академиком НАН РК З. М. Молдахметовым)

Экспериментально определены теплоемкости K_2SeO_3 и K_2TeO_3 в интервале 298,15–673 К. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости и на их основе рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ в указанном интервале.

Изучение термодинамических функций селенитов и теллуридов s-элементов представляет определенный теоретический и практический интерес для направленного синтеза соединений с заданными свойствами.

В связи с этим целью настоящей работы было исследование теплоемкости селенита и теллурида калия. Изучаемые вещества синтезированы по известным методикам [1] из реактивов марки «ч.д.а» и «х.ч.». Индивидуальность соединений контролировалась методами рентгенофазового и химического анализов. Анализ на содержание K_2O проведен методом пламенной фотометрии [2], а селена и теллура – иодометрическим титрованием [3].

Теплоемкости селенита и теллурида калия исследовали в интервале 298,15–673 К на калориметре ИТ-С-400, работающем по методу периодического ввода тепла. В табл. 1 приведены полученные результаты. Во всех случаях теплоемкость с повышением температуры возрастает. Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) [4, 5].

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения $\bar{\delta}$, а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности Δ^0 [6, 7]. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей укладываются в пределы погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости $\beta-Al_2O_3$. Найденное опытным путем значение $C_p^0(298,15)$ $\beta-Al_2O_3$ составило 76,0 Дж/(моль К), что вполне удовлетворяет справочному (79,0 Дж/(моль К)) [8].

На основании экспериментальных данных найдены уравнения температурной зависимости теплоемкости для K_2SeO_3 и K_2TeO_3 , которые соответствуют полиномам (Дж/(моль К)):

$$C_p^0(K_2SeO_3) = (157,04 \pm 7,5) + (37,25 \pm 1,8) \cdot 10^{-3} T - (26,51 \pm 1,3) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

Таблица 1. Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям K_2SeO_3 и K_2TeO_3

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль К)	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль К)
K_2SeO_3					
298,15	0,674±0,01	138,291±1,1	498	0,804±0,01	164,937±4,0
323	0,700±0,01	143,662±3,0	523	0,814±0,01	167,063±3,2
348	0,723±0,01	148,265±5,3	548	0,820±0,01	168,291±3,8
373	0,745±0,02	152,937±5,7	573	0,837±0,03	171,734±8,4
398	0,751±0,01	154,088±4,0	598	0,843±0,03	172,962±10
423	0,749±0,01	153,593±4,5	623	0,854±0,01	175,144±4,8
448	0,771±0,01	158,237±3,7	648	0,856±0,03	175,728±9,4
473	0,788±0,01	161,724±5,1	673	0,859±0,01	176,228±4,7
K_2TeO_3					
298,15	0,539±0,001	142,500±0,05	498	0,645±0,01	163,819±6,3
323	0,563±0,001	147,010±0,06	523	0,651±0,01	165,329±5,9
348	0,593±0,01	150,601±4,4	548	0,657±0,02	166,608±7,2
373	0,597±0,02	153,728±8,6	573	0,662±0,01	167,887±6,1
398	0,609±0,02	156,162±8,4	598	0,667±0,03	169,166±7,7
423	0,621±0,02	158,596±7,7	623	0,671±0,03	170,213±6,7
448	0,630±0,01	160,568±4,5	648	0,675±0,02	175,728±9,4
473	0,638±0,01	162,309±5,1	673	0,678±0,03	172,078±7,5

Таблица 2. Термодинамические свойства K_2SeO_3 и K_2TeO_3 в интервале 298,15–673 К

T, K	$C_p^0(T)$, Дж/(моль К)	$S^0(T)$, Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(298,15)$, Дж/моль	$\Phi^{ex}(T)$, Дж/(моль К)	T, K	$C_p^0(T)$, Дж/(моль К)	$S^0(T)$, Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(298,15)$, Дж/моль	$\Phi^{ex}(T)$, Дж/(моль К)
K_2SeO_3					K_2TeO_3				
298,15	138 ± 6,3	169 ± 12,0	–	169 ± 13,1	298,15	142 ± 8,3	186 ± 16,0	–	187 ± 18,0
300	139 ± 6,7	170 ± 13,0	277 ± 13,3	169 ± 13,2	300	143 ± 8,4	187 ± 18,0	285 ± 13,3	187 ± 18,0
325	144 ± 6,9	182 ± 14,2	3814 ± 183	170 ± 13,3	325	147 ± 8,6	199 ± 19,2	3910 ± 260	187 ± 18,0
350	148 ± 7,1	192 ± 15,0	7474 ± 359	171 ± 13,3	350	151 ± 8,8	210 ± 20,0	7635 ± 359	188 ± 18,1
375	152 ± 7,3	203 ± 15,8	11231 ± 539	173 ± 13,5	375	154 ± 9,0	221 ± 21,3	11442 ± 539	190 ± 18,3
400	155 ± 7,4	213 ± 16,6	15076 ± 724	175 ± 13,6	400	156 ± 9,1	231 ± 22,3	15319 ± 1017	192 ± 18,5
425	158 ± 7,6	222 ± 17,3	18996 ± 911	178 ± 13,9	425	159 ± 9,3	240 ± 23,0	19256 ± 1279	195 ± 18,8
450	161 ± 7,7	231 ± 18,0	22983 ± 1103	180 ± 14,0	450	161 ± 9,4	249 ± 24,0	23245 ± 1543	198 ± 19,1
475	163 ± 7,8	240 ± 18,7	27029 ± 1297	183 ± 14,3	475	162 ± 9,5	258 ± 25,0	27280 ± 1811	201 ± 19,4
500	165 ± 7,9	249 ± 19,4	31130 ± 1494	186 ± 14,5	500	164 ± 9,6	266 ± 26,0	31358 ± 2082	204 ± 19,7
525	167 ± 8,0	257 ± 20,0	35281 ± 1693	189 ± 14,0	525	165 ± 9,7	274 ± 26,4	35473 ± 2355	207 ± 20,0
550	169 ± 8,1	264 ± 21,0	39478 ± 1895	193 ± 15,0	550	167 ± 9,8	282 ± 27,2	39622 ± 2631	210 ± 20,2
575	170 ± 8,2	272 ± 21,2	43718 ± 2098	196 ± 15,3	575	168 ± 9,8	290 ± 28,0	43804 ± 2909	213 ± 20,5
600	172 ± 8,3	279 ± 22,0	47999 ± 2303	199 ± 15,5	600	169 ± 9,9	297 ± 29,0	48015 ± 3188	217 ± 20,9
625	174 ± 8,4	286 ± 22,3	52319 ± 2511	203 ± 15,8	625	170 ± 10,0	304 ± 29,3	52255 ± 3470	220 ± 21,2
650	175 ± 8,4	293 ± 22,9	56675 ± 2720	206 ± 16,0	650	171 ± 9,8	310 ± 30,0	56521 ± 3753	223 ± 21,5
675	176 ± 8,6	300 ± 23,4	61067 ± 2931	209 ± 16,3	675	172 ± 10,0	317 ± 31,0	60812 ± 4038	227 ± 21,9

$$C_p^0(K_2TeO_3) = (161,39 \pm 9,5) + \\ + (23,43 \pm 1,4) \cdot 10^{-3} T - (23,10 \pm 1,4) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

В связи с тем что технические характеристики калориметра ИТ-С-400 не позволяют вычислить значения стандартных энтропий соединений из опытных данных по теплоемкостям, их оценивали с использованием системы ионных энтропийных инкрементов Кумока [9]. Погрешности температурной зависимости термодинамических функций вычисляли с учетом средней погрешности теплоемкости и точностью расчета энтропии (3,0%). Далее по известным соотношениям из опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ были вычислены температурные зависимости термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ (табл. 2).

Исходя из изложенного можно констатировать, что впервые экспериментально в интервале 298,15–673 К исследованы теплоемкости селенита и теллуриата калия, выведены уравнения температурных зависимостей теплоемкостей, вычислены значения температурных зависимостей термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$. Результаты исследований могут представлять интерес для направленного синтеза халькогенидов и халькогенатов с заданными свойствами, для физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений селена и теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по термодинамическим константам неорганических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 2. С. 462, 464, 476.
2. Полухтов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 184 с.
3. Бусев А.И., Тупцова В.Г. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. С. 21-22.
4. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. 223 с.
5. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.
6. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
7. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.
8. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington, 1978. 456 p.
9. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108-123.

Резюме

298,15–673 К температуралар аралығында K_2SeO_3 және K_2TeO_3 тәжірибе жүзінде жылуыымдылықтары анықталды. Жылуыымдылықтардың температураға тәуелділік теңдеулері шығарылып, олардың негізінде көрсетілген аралықтағы термодинамикалық $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ функциялары есептелді.

Summary

The experiments conducted allowed to establish heat capacities of K_2SeO_3 and K_2TeO_3 in the temperature range of 298,15–673 K. Heat capacity-temperature dependence equations were derived which were used for calculation of thermodynamic functions $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ in the said range.

Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,
г. Караганда

Поступила 10.12.04г.