

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31+549.731

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН СТАНДАРТНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. А. А. Тупицын^{a, b}, С. В. Ясько^c, В. А. Бычинский^a, С. В. Фомичев^{d, *},
Э. Б. Ширибазарова^b, О. Н. Королева^e

^aИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

^bЮжно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
тер. Ильменский заповедник, Миасс, 456317 Россия

^cИркутский государственный университет путей сообщения, ул. Чернышевского, 15, Иркутск, 664074 Россия

^dИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

^eИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: altfr@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Разработана корреляция структура–свойство, позволяющая выбрать оптимальные величины стандартной теплоемкости боратов щелочных металлов, для которых, по данным разных экспериментальных работ и справочных изданий, наблюдаются широкие пределы вариаций. Данная корреляция позволяет проводить оценку стандартной теплоемкости неизученных боратов щелочных металлов с достаточной обоснованностью. Для обеспечения надежности корреляции проведен критический анализ исходных данных, заимствованных из справочных изданий и оригинальных экспериментальных работ. Выполнена собственная обработка экспериментальных измерений теплоемкости и приращения энтальпии для проверки достоверности представленных в литературе величин стандартной теплоемкости боратов щелочных металлов.

Ключевые слова: теплоемкость, оценка термодинамических свойств, оксидные инкременты

DOI: 10.31857/S0044457X22602267, **EDN:** SNUYLP

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость согласования термодинамических свойств исследованных боратов щелочных металлов, а также оценки неизученных подробно описана в [1].

Величина C_p° (к; 298.15 K) необходима в качестве граничного условия при обработке измерений приращения высокотемпературной энтальпии веществ для корректного определения температурной зависимости теплоемкости выше 298.15 K [2, 3].

Обзор методов оценки теплоемкости индивидуальных веществ представлен в [4]. Оценка с приемлемой точностью требует использования большого числа труднодоступных параметров, что показано, например в [5], где для определения теплоемкости требуются величины температуры Дебая, коэффициента температурного расширения и характеристик плотности. У большинства боратов такие данные отсутствуют.

Поэтому согласование и расчет термодинамических свойств боратов целесообразно проводить

с использованием легкодоступных параметров как для исследованных, так и для неисследованных соединений. Наиболее доступная характеристика — стехиометрическая формула соединения, поэтому для согласования и расчета термодинамических свойств целесообразно применять корреляции структура–свойство.

Обычно в качестве структурных составляющих применяются химические элементы, их оксиды, ионы или другие, в том числе более сложные, структурные компоненты.

Такие подходы используются в оценке термодинамических свойств неорганических веществ сложного состава, например, сульфатов [6], гидратов [7], минералов [8]. Оценка стандартной теплоемкости некоторых боратов щелочных и щелочноземельных металлов выполнена авторами [9].

Для согласования и оценки двойных оксидов в качестве структурных составляющих обычно используются высшие оксиды. С помощью разложения на такие оксиды нами ранее выполнены согласование и оценка стандартных термодина-

мических потенциалов силикатов [10] и германатов [11] щелочных и щелочноземельных металлов.

Аддитивные методы предполагают линейную зависимость между термодинамическим свойством и величиной вклада в него каждой структурной составляющей. Математическое обеспечение используемого нами аддитивного метода описано в [1].

АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Во многих расчетных методах отсутствует критический анализ известных величин термодинамических потенциалов, используемых для установления корреляций между исследуемыми свойствами и структурой соединений. Использование ненадежных источников заимствованных величин снижает достоверность найденных корреляций и может привести к ошибкам расчета термодинамических свойств веществ [10].

Обычно экспериментаторы занижают величину ошибки измерений [12]. Часто в оригинальных работах в качестве декларируемой точности представляется отклонение экспериментальных величин от сглаживающей кривой. Поэтому в фундаментальных справочниках по термодинамическим свойствам веществ [12–14] при обработке данных во многих случаях величина ошибки принимается больше, чем в экспериментальных работах.

Для определения величины C_p° (к; 298.15 К) наиболее надежны данные низкотемпературной калориметрии. Дифференцирование приращения высокотемпературной энтальпии для определения C_p° (к; 298.15 К) используется при отсутствии измерений низкотемпературной теплоемкости. Результаты в этом случае менее точны, но приемлемы при корректности измерений и адекватной оценке их точности.

Используемое в справочниках [12–14] и экспериментальных работах дифференцирование приращения высокотемпературной энтальпии аппроксимацией степенными полиномами основано на методе наименьших квадратов. Мы используем аппроксимацию, основанную на симплекс-методах, позволяющую с более высокой точностью аппроксимировать термодинамические функции [15]. Использование такой аппроксимации для дифференцирования приращения высокотемпературной энтальпии позволяет добиться лучшей воспроизводимости измерений [3].

На точность определения C_p° (к; 298.15 К) дифференцированием приращения энтальпии влияют интервал экстраполяции к отсчетной температуре, точность измерений, тщательность пробоподготовки и контроля состава образцов. Каждый из этих факторов может снижать точ-

ность определения величины C_p° (к; 298.15 К). В общем случае мы оцениваем ошибку этого метода в среднем $\pm 2\%$. Однако при определенном сочетании перечисленных факторов ошибка может быть больше [3].

В табл. 1 представлены величины C_p° (к; 298.15 К) из оригинальных работ [16–19]; результаты обработки данных этих работ, а также [20–23] авторами фундаментальных справочников [12–14]; результаты нашей обработки данных перечисленных экспериментальных работ, а также данных [24–26], опубликованных после создания [12–14]. При обработке данных низкотемпературной калориметрии оценки точности заимствовали из [13].

Принимали во внимание также данные [27–32].

Величины C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ получены на основе данных низкотемпературной калориметрии [16, 18, 19, 21, 22] и имеют относительно узкий интервал вариаций (табл. 1).

Измерения низкотемпературной теплоемкости $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены авторами [17] и [33]. При 60 К величины теплоемкости [17] и [33] очень близки, с повышением температуры отличие увеличивается, достигая 2.3% при 298.15 К. В справочнике [14] данные [33] упоминаются, но во

внимание не принимаются, величина C_p° (к; 298.15 К) заимствована из [17]. В справочниках

[12] и [13] для определения C_p° (к; 298.15 К) и вычисления стандартной энтропии использованы усредненные данные [17] и [33].

Измерения низкотемпературной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ проводились авторами [24, 25, 34]. Результаты измерений в работах [24] и [25] в численном виде не приведены, а представлены графическими зависимостями теплоемкости от температуры. Определение численных величин теплоемкости из графика [24] затруднено из-за неравномерности делений на осях. Поэтому общую ошибку определения C_p° (к; 298.15 К) на основании данных [24] мы оцениваем не менее $\pm 1\%$. Осцилляция измеренных величин теплоемкости [25] в области стандартной температуры выходит далеко за заявленный интервал ошибки, что не позволяет использовать эти данные для определения величины C_p° (к; 298.15 К).

В справочнике [14] C_p° (к; 298.15 К) для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ получена обработкой измерений приращения высокотемпературной энтальпии из диссертации Г.С. Смита 1959 г. Заявлено, что измерения для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены Г.С. Смитом в интервале температур 298–1190 К. В [20] приведе-

Таблица 1. Стандартная теплоемкость изученных боратов щелочных металлов, Дж/(моль · К)

Соединение	Источник	C_p° (к; 298.15 К)	Способ получения данных	Достоверный интервал вариаций	Расчет по уравнению (1)
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[17]	60.375 ± 0.3	<i>a</i>	59.042	60.5
	[12]	59.8 ± 0.6	<i>б</i>	60.675	
	[13]	59.789 ± 0.63	<i>б</i>		
	[14]	60.371	<i>в</i>		
	[*]	59.672 ± 0.63	<i>б</i>		
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	[26]	120.93 ± 0.36	<i>a</i>	—	116.3
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	177.234 ± 1.68	<i>з</i>	175.554	176.8
	[14]	183.05	<i>д</i>	179.660	
	[*]	177.336 ± 1.7	<i>з</i>		
	[*]	177.96 ± 1.7	<i>e</i>		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[*]	175.964	<i>жс</i>		232.6
	[13]	293.298 ± 2.93	<i>з</i>	—	
	[14]	293.215	<i>д</i>		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	325.515 ± 4.2	<i>з</i>	—	288.4
	[14]	325.515	<i>д</i>		
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[18]	65.94 ± 0.067	<i>a</i>	65.730	65.8
	[12]	65.94 ± 0.2	<i>и</i>	66.194	
	[13]	65.94 ± 0.21	<i>и</i>		
	[14]	65.94	<i>и</i>		
	[*]	65.984 ± 0.21	<i>и</i>		
	[*]	66.22	<i>к</i>		
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	[23]	122.968	<i>л</i>	119.784	121.6
	[*]	122.284 ± 2.5	<i>к</i>	124.784	
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[19]	186.774 ± 0.188	<i>a</i>	186.115	187.4
	[13]	186.774 ± 0.63	<i>м</i>	187.404	
	[14]	186.774	<i>м</i>		
	[*]	186.745 ± 0.63	<i>м</i>		
	[*]	188.016	<i>к</i>		
	[*]	152.257	<i>жс</i>		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	243.509 ± 2.5	<i>з</i>	—	243.2
	[14]	243.509	<i>д</i>		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[23]	306.771	<i>л</i>	300.187	299.0
	[13]	301.248 ± 8.37	<i>р</i>	312.387	
	[*]	306.287 ± 6.1	<i>к</i>		
	[*]	282.255	<i>жс</i>		
$0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[12]	67.03 ± 0.2	<i>н</i>	66.818	67.0
	[13]	67.028 ± 0.21	<i>н</i>	67.251	
	[14]	67.028	<i>н</i>		
	[*]	67.041 ± 0.21	<i>н</i>		
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	[27]	133.47	<i>с</i>	—	134.0
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	170.498 ± 1.68	<i>з</i>	—	189.8
	[14]	170.498	<i>д</i>		

Таблица 1. Окончание

Соединение	Источник	C_p° (к; 298.15 К)	Способ получения данных	Достоверный интервал вариаций	Расчет по уравнению (1)
$K_2O \cdot 3B_2O_3$	[13]	261.918 ± 2.51	з	—	245.6
	[14]	261.918	д	—	
$K_2O \cdot 4B_2O_3$	[13]	321.331 ± 3.35	з	—	301.4
	[14]	321.289	д	—	
	[*]	304.500	жс	—	
$0.5Rb_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[12]	73.39 ± 0.25	о	73.140	73.4
	[13]	73.387 ± 0.126	о	73.753	
	[*]	73.503 ± 0.25	о	—	
$0.5Cs_2O \cdot 0.5B_2O_3$	[16]	80.584 ± 0.17	а	80.240	80.5
	[12]	80.58 ± 0.2	п	80.834	
	[13]	80.584 ± 0.25	п	—	
	[*]	80.49 ± 0.25	п	—	

[*] Наша обработка результатов измерений; а — обработка измерения низкотемпературной теплоемкости; б — обработка усредненных данных [17] и [33]; в — обработка данных [17]; г — обработка данных [34]; д — обработка данных диссертации Г.С. Смита; е — обработка данных [24]; жс — обработка данных [20]; з — заимствование из [14]; и — обработка данных [18]; к — обработка данных [23]; л — дифференцирование приращения высокотемпературной энтальпии; м — обработка данных [19]; н — обработка данных [21]; о — обработка данных [22]; п — обработка данных [16]; р — оценочные данные; с — нет данных.

ны полученные Г.С. Смитом величины приращения энтальпии $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ в интервале температур 378.15–1190 К. Наша обработка данных [20] дает величину C_p° (к; 298.15 К), отличающуюся от полученной в [14] на 3.9% (табл. 1). Высокотемпературная зависимость теплоемкости, полученная

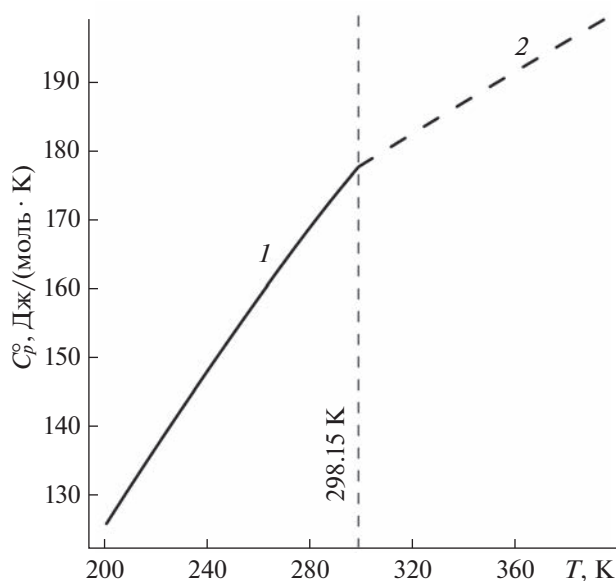


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры для $Li_2O \cdot 2B_2O_3$: 1 — непосредственные измерения [34]; 2 — обработка данных о приращении высокотемпературной энтальпии [20].

на основании обработки данных [20], при стыковке с низкотемпературным участком имеет изломом (рис. 1), что может быть вызвано ошибочностью измерений [20].

Измерения низкотемпературной теплоемкости $0.5Li_2O \cdot 1.5B_2O_3$ (табл. 1) выполнены авторами [26]. Для синтеза монокристаллов $0.5Li_2O \cdot 1.5B_2O_3$ был использован расплав $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ с избытком B_2O_3 для предотвращения кристаллизации $Li_2O \cdot 2B_2O_3$. Данные о контроле состава не приведены. Критерием отбора образцов для измерения теплоемкости служили наилучшие оптические и нелинейно-оптические характеристики. При такой пробоподготовке вполне вероятно присутствие в образцах более тяжелых боратов.

В [23] приводятся измерения приращения высокотемпературной энтальпии для $0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$, $0.5Na_2O \cdot 1.5B_2O_3$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4B_2O_3$.

В справочнике [14] для $0.5Na_2O \cdot 0.5B_2O_3$ выше 298.15 К принята зависимость теплоемкости от температуры, рассчитанная в [23] на основании измерений приращений энтальпии в интервале температур 404–1200.3 К; низкотемпературная теплоемкость [18] и высокотемпературная [23] стыкуются плавно, излом зависимости теплоемкости от температуры при 298.15 К отсутствует.

Однако для $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ в [14] выше 298.15 К принята зависимость теплоемкости от температуры, рассчитанная на основании измерений приращения энтальпии из диссертации Г.С. Смита; в [14] сообщается, что измерения Г.С. Смита про-

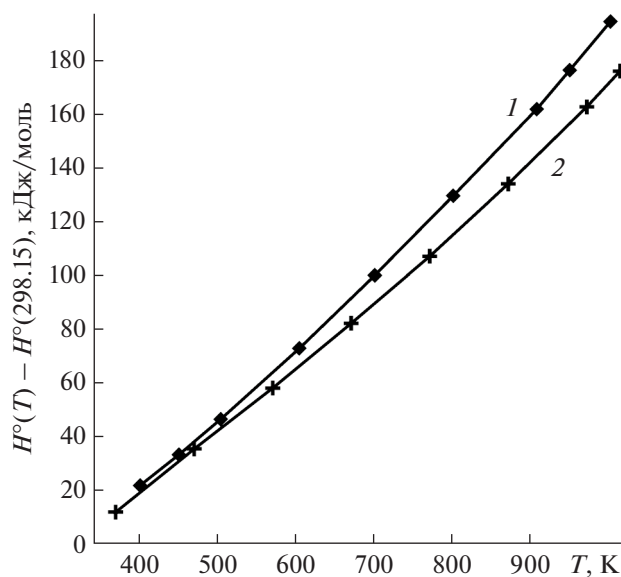


Рис. 2. Измерения приращения энthalпии $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$: 1 – [23]; 2 – [20].

водились в интервале температур 296–1015.6 К. Данные [23] в [14] проигнорированы. В [20] приводятся величины приращения энthalпии $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур от 373.15 до 1015.6 К, в [23] – в диапазоне от 404.2 до 1003.4 К. Из рис. 2 видна значительная разница в результатах измерений [23] и данных [20], требующая подробного анализа и поиска причин таких расхождений.

Для измерений в [23] использовали те же образцы боратов натрия, на которых производили определение энthalпии образований из простых веществ в [35]. В [35] подробно описан процесс приготовления образцов, включающий прокаливание для дегидратации в течение длительного времени (от 5 до 13 сут в зависимости от бората), приведены результаты химического и рентгеноструктурного анализа, подтверждающие соответствие состава теоретическому.

Авторами [20] использованы образцы, приготовленные непосредственно перед измерениями; данные о контроле состава не приведены.

В [14] отмечено, что низкотемпературная теплоемкость из работы [19] и полученная дифференцированием данных Г.С. Смита высокотемпературная теплоемкость $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ плавно не стыкуются, из-за чего при обработке приращения высокотемпературной энthalпии данным [19] авторы [14] были вынуждены придавать больший вес. Наша обработка данных [20] методами, описанными в [3], с учетом данных низкотемпературной калориметрии [19] показывает отсутствие плавной стыковки высокотемпературного участка с низкотемпературным (рис. 3). Обработка

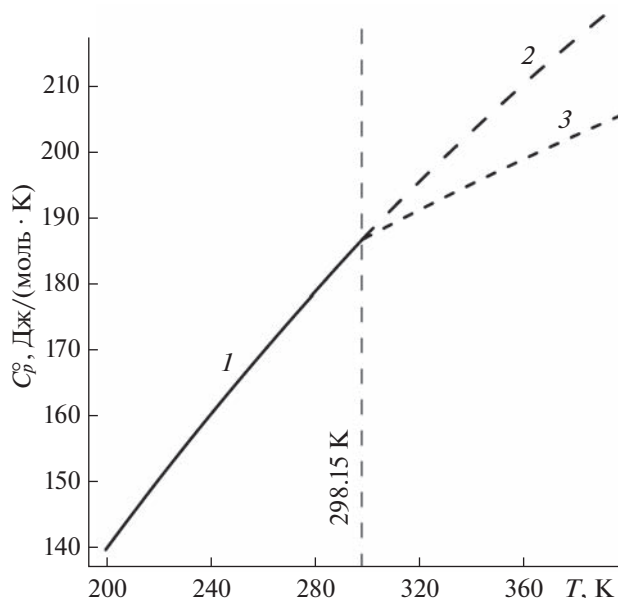


Рис. 3. Зависимость теплоемкости от температуры для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$: 1 – непосредственные измерения [19]; 2 – обработка измерений приращения высокотемпературной энthalпии [23]; 3 – обработка данных о приращении высокотемпературной энthalпии [20].

данных [20] методом Шомейта [2] показывает аналогичный результат.

Низкотемпературная теплоемкость [19] и высокотемпературная теплоемкость, полученная дифференцированием измерений [23], стыкуются плавно (рис. 3), излом кривой теплоемкости при 298.15 К отсутствует.

С другой стороны, корректные результаты измерений приращения высокотемпературной энthalпии позволяют с приемлемой точностью оценить C_p° (к; 298.15 К) даже при отсутствии данных низкотемпературной калориметрии. Так, выполненное нами дифференцирование измерений [23] приращения высокотемпературной энthalпии $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ без учета данных [18] дает величину C_p° (к; 298.15 К) (табл. 1), отклоняющуюся от величины [18] на 0.4%. Дифференцирование измерений [23] для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ без учета данных [19] дает величину C_p° (к; 298.15 К) (табл. 1), отклоняющуюся от величины [19] на 0.67%.

Дифференцирование приведенных в [20] величин приращения высокотемпературной энthalпии $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ без учета данных [19] дает величину C_p° (к; 298.15 К) (табл. 1), отличающуюся от низкотемпературных измерений [19] на 18.5%.

Излом при стыковке низкотемпературной и высокотемпературной зависимостей теплоемкости от температуры с большой долей вероятности

является следствием больших погрешностей или ошибочности измерений приращения высоко-температурной энтальпии. В совокупности с отсутствием данных о контроле состава образцов результаты расчета в справочнике [14] C_p° (к; 298.15 К) боратов, для которых отсутствуют измерения низкотемпературной теплоемкости, на основании данных Г.С. Смита вызывают сомнения.

Приращение энтальпии $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ было измерено в [23] в интервале температур 402.6–1005.3 К; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ — в интервале температур 350.6–1046.3 К. Ошибка измерений оценивается авторами в 0.3%. Величины стандартной теплоемкости (табл. 1) получены дифференцированием результатов измерений. Эти величины с учетом возможной ошибки дифференцирования могут учитываться при нахождении корреляции C_p° (к; 298.15 К) в рядах боратов щелочных металлов.

Величины C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, полученные обработкой измерений низкотемпературной теплоемкости, можно считать надежной основой для нахождения корреляции C_p° (к; 298.15 К) в рядах боратов щелочных металлов.

Величины C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ могут приниматься во внимание, однако оценка их точности может быть некорректной из-за особенностей метода получения. В результате величины C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ могут не вписаться в разрабатываемую корреляцию.

Величина C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, вызывающая сомнения из-за особенностей приготовления образцов для измерений, при нахождении корреляции учитываться не должна, возможно только ее сравнение с результатами оценки.

В [14] величины C_p° (к; 298.15 К) для $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ получены обработкой данных из диссертации Г.С. Смита. Поскольку есть сомнения в корректности этих данных, достоверный интервал вариаций для них не может быть определен. Сведения о C_p° (к; 298.15 К) для $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ приведены только в справочнике [27] без указания источников получения. Поэтому при нахождении корреляции данные об этих соединениях учитываться не должны, возможно только их сравнение с результатами оценки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленного аналитического обзора и анализа очевидно, что установление корреляции структура—свойство возможно только в рядах $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, для которых имеются надежные экспериментальные величины C_p° (к; 298.15 К). Согласно аддитивному методу,

вклад B_2O_3 в C_p° (к; 298.15 К) всех боратов щелочных металлов должен иметь одну величину, которая может быть рассчитана на основании C_p° (к; 298.15 К) боратов из перечисленных рядов. Тогда на основании надежных экспериментальных величин C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ могут быть рассчитаны величины вкладов соответствующих высших оксидов в бораты Cs, K и Rb.

С учетом этого получена зависимость C_p° (к; 298.15 К) боратов щелочных металлов от состава:

$$C_p^\circ (x\text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = \\ = 55.8x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 65.2x_{\text{Li}_2\text{O}} + 75.8x_{\text{Na}_2\text{O}} + 78.2x_{\text{K}_2\text{O}} + (1) \\ + 91.0x_{\text{Rb}_2\text{O}} + 105.2x_{\text{Cs}_2\text{O}} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Уравнение (1) без отклонений от интервалов вариаций описывает C_p° (к; 298.15 К) боратов ($0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$), для которых имеются надежные данные низкотемпературной калориметрии.

Величина C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, полученная согласно уравнению (1), отличается от данных низкотемпературной калориметрии [26] на 3.8%. Учитывая сомнительный характер данных [26], результат можно считать достоверным.

Полученная в соответствии с уравнением (1) величина C_p° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ входит в достоверный интервал вариаций. Величина C_p° (к; 298.15 К) для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ выходит за пределы достоверного интервала вариаций на 0.4%, т.е. суммарное отклонение от средней величины, полученной обработкой измерений приращения энтальпии [23], составляет 2.4%. Здесь следует учитывать, что в принятом нами достоверном интервале вариаций C_p° (к; 298.15 К) для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ предполагалась величина ошибки не более $\pm 2\%$. Как отмечалось выше, при определенных условиях эта величина может быть больше. Таким образом, полученный результат можно считать достоверным.

Величина C_p° (к; 298.15 К) для $K_2O \cdot 4B_2O_3$, полученная согласно (1), отличается от результатов нашей обработки данных [20] на 1%, что меньше предполагаемой нами ошибки при обработке измерений приращения энтальпии.

Величина C_p° (к; 298.15 К) для $Na_2O \cdot 3B_2O_3$, полученная в соответствии с уравнением (1), практически совпадает с результатом выполненной в [14] обработки данных диссертации Г.С. Смита (отличие составляет ~0.1%).

Величины C_p° (к; 298.15 К) для $K_2O \cdot 2B_2O_3$, $K_2O \cdot 3B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$, $Li_2O \cdot 4B_2O_3$, полученные по уравнению (1), значительно отличаются от данных [14], полученных обработкой измерений приращения энтальпии из диссертации Г.С. Смита. Поскольку данные Г.С. Смита имеют сомнительный характер, наши результаты представляются более достоверными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность применяемого метода оценки термодинамических свойств веществ — критический анализ экспериментально определенных и справочных величин, позволяющий установить физически обоснованную зависимость структура—свойство.

Достоверный интервал вариаций величин C_p° (к; 298.15 К) удалось определить только для девяти боратов, представленных в табл. 1. В результате этого разработку корреляции проводили в условиях ограниченного числа исходных данных. Поэтому в данном случае применим только аддитивный метод, устанавливающий закономерность структура—свойство. Кроме того, из-за ограниченности исходных данных оценить возможные ошибки корреляции затруднительно, поскольку результаты расчета по уравнению (1) не выходят за достоверный интервал вариаций C_p° (к; 298.15 К) боратов, для которых удалось этот интервал определить.

Тем не менее по уравнению (1) с достаточной достоверностью могут быть оценены величины C_p° (к; 298.15 К) боратов щелочных металлов с различным содержанием составляющих оксидов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тупицын А.А., Бычинский В.А., Штенберг М.В. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 68. № 3.
2. Shomate C.H. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 4. P. 368. <https://doi.org/10.1021/j150514a018>
3. Бычинский В.А., Тупицын А.А., Мухетдинова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1205. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13090043>
4. Успенская И.А., Иванов А.С., Константинова Н.М. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1302.
5. Zienert T., Fabrichnaya O. // Calphad. 2019. V. 65. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.01.017>
6. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.013>
7. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 144. P. 106052. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106052>
8. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1053. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16080067>
9. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 425.
10. Королева О.Н., Бычинский В.А., Тупицын А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1211. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1509010X>
11. Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1470. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17110071>
12. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справ. изд. под ред. Глушко В.П. В 4 т. 3Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
13. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ / Справ. изд. под ред. Глушко В.П. В 10 вып. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 299 с. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
14. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc.; N.Y.: Am. Inst. Phys. for the Nat. Bureau of Standards, 1985. Part I. 926 p. Part II. 929 p.
15. Бычинский В.А., Тупицын А.А., Мухетдинова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1636. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13120064>
16. Хрипович Л.М., Попов А.П., Пауков И.Е. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 2. С. 567.
17. Stull D.R., Hildenbrand D.L., Oetting F.L., Sinke G.C. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. Is. 1. P. 52. <https://doi.org/10.1021/jc60044a035>
18. Grenier G., Westrum E.F. // J. Am. Chem. Soc. // 1956. V. 78. № 24. P. 6226. <https://doi.org/10.1021/ja01605a004>
19. Wertrum E.F., Grenier G. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 8. P. 1799.
20. Smith G.S., Rindone G.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 2. P. 72. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb15353.x>

21. Пауков И.Е., Хрипович Л.М., Попов А.П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 2. С. 547.
22. Пауков И.Е., Хрипович Л.М., Попов А.П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1295.
23. Pankratz L.B., Ferrante M.J. Thermodynamic Properties of For Crystalline Sodium Borates. Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines. 1971. 8 p.
24. Теханович Н.П., Шелег А.У., Бурак Я.В. // Физика тв. тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2513.
25. Алиев А.Э., Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 9. С. 1548.
26. Шелег А.У., Декола Т.И., Теханович Н.П., Лугинец А.М. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 4. С. 624.
27. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Compounds of Uranium, Protactinium, Thorium, Actinium, and the Alkali Metals. NBS Tech. Note 270-8. Washington, 1981. 149 p.
28. Yokokawa H. // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
29. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 2nd Edition. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 2412 p.
30. Kubaschewski O., Alock C.B., Spencer P.J. Material Thermochemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1993. 363 p.
31. Pankratz L.B. Thermodynamic properties of carbides, nitrides, and other selected substances. Washington: U. S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, Bul. 696. 1994. 957 p.
32. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH-Verlag. 1996. 1885 p.
33. Турдакин В.А., Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 11. С. 2787.
34. Мельников Г.С., Тарасов В.В. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1963. Вып. XLI. С. 8.
35. Adami L.H., Joe C.J. Heats of formation of four anhydrous sodium borates. Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines. 1968. 9 p.