

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31+549.731

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

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

^bЮжно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
территория 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

*e-mail: altfr@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 04.07.2023 г.

Принята к публикации 21.07.2023 г.

Разработана корреляция состав—свойство, позволяющая подобрать оптимальные величины стандартной энтропии боратов щелочных металлов, для которых, по данным разных экспериментальных работ и справочных изданий, наблюдаются широкие пределы вариаций. Данная корреляция позволяет проводить оценку стандартной энтропии 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 обработка экспериментальных измерений низкотемпературной теплоемкости для проверки достоверности представленных в литературе величин стандартной энтропии боратов щелочных металлов.

Ключевые слова: энтропия, теплоемкость, оценка термодинамических свойств, оксидные инкременты

DOI: 10.31857/S0044457X23601074, **EDN:** QGYMUC

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] подробно описаны необходимость согласования термодинамических свойств исследованных боратов щелочных металлов и востребованность в оценке неизученных представителей. Аддитивный характер стандартной энтропии сложных структур используется в оценочных методах в течение длительного времени [2, 3]. В работах [1, 4] показано, что согласование и расчет термодинамических свойств двойных и тройных оксидов можно производить с использованием параметров, которые легко доступны как для исследованных, так и для неисследованных соединений. Наиболее доступный параметр — стехиометрическая формула соединения, поэтому для согласования и расчета термодинамических свойств целесообразно применять корреляции состав—свойство.

В качестве составляющих применяются химические элементы, их оксиды, ионы или другие, в том числе более сложные компоненты. Такие подходы используются в оценке термодинамических свойств неорганических веществ сложного состава, например, гидратов [3], сульфатов [5], минералов [6]. Оценка стандартной энтропии некоторых боратов щелочных и щелочноземельных

металлов выполнена авторами [7] методом ионных инкрементов.

Для согласования и оценки термодинамических свойств двойных оксидов в качестве компонентов могут использоваться оксиды. С помощью разложения на оксиды выполнены согласование и оценка стандартных термодинамических потенциалов силикатов [8] и германатов [9] щелочных и щелочноземельных металлов.

Аддитивные методы предполагают линейную зависимость между термодинамическим свойством и величиной вклада в него каждого компонента. Математическое обеспечение используемого нами аддитивного метода, его особенности и отличие от других методов оценки описаны в работе [1].

АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Наиболее надежный метод определения величины S° (298.15 К) индивидуальных веществ в конденсированном состоянии — интегрирование измерений низкотемпературной теплоемкости в интервале температур 0–298.15 К. Все остальные методы являются оценочными и имеют значительно меньшую точность. Надежность получе-

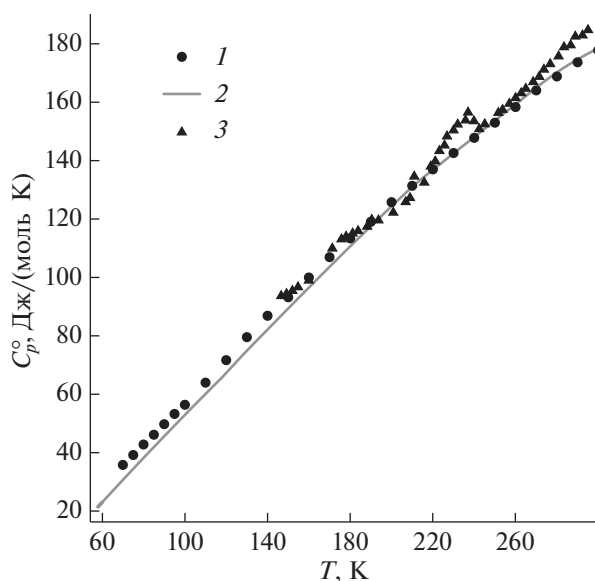


Рис. 1. Низкотемпературная теплоемкость $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$: 1 – данные [29]; 2 – [19]; 3 – [20].

ния S° (к; 298.15 К) интегрированием теплоемкости зависит от точности измерений низкотемпературной теплоемкости и физической обоснованности экстраполяции низкотемпературной теплоемкости от первых экспериментальных точек к 0 К.

Во многих оценочных методах отсутствует критический анализ известных величин термодинамических потенциалов, используемых для установления корреляций между исследуемыми свойствами и составом соединений. Использование заимствованных величин из ненадежных источников снижает достоверность найденных корреляций и может привести к ошибкам расчета термодинамических свойств веществ [8].

Обычно экспериментаторы занижают величину ошибки измерений [10]. Часто в оригинальных работах в качестве декларируемой точности представляется отклонение измеренных величин от сглаживающей кривой. Поэтому в фундаментальных справочниках по термодинамическим свойствам веществ [10–12] при обработке экспериментальных данных во многих случаях величина ошибки принимается больше, чем в оригинальных работах. Поэтому для обеспечения надежности разрабатываемой корреляции состав–стандартная энтропия необходим критический анализ величин S° (к; 298.15 К), полученных на основе экспериментальных измерений низкотемпературной теплоемкости.

В табл. 1 представлены величины S° (к; 298.15 К) из оригинальных работ [13–16], результаты обработки данных этих работ, а также измерений низкотемпературной теплоемкости [17, 18] авторами фундаментальных справочников [10–12], резуль-

таты нашей обработки данных перечисленных экспериментальных работ, а также величин низкотемпературной теплоемкости [19–21], опубликованных после создания [10–12]. При обработке результатов низкотемпературной калориметрии оценки точности заимствовали из [11]. В табл. 1 приведены оценочные величины из справочных изданий [11, 12]. Принимались во внимание также данные [22–27].

Величины S° (к; 298.15 К) для $0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, полученные интегрированием измерений низкотемпературной теплоемкости [13–18], имеют относительно узкий интервал вариаций (табл. 1), поэтому S° (к; 298.15 К) перечисленных боратов можно считать надежной основой для установления корреляции состав–стандартная энтропия.

Измерения низкотемпературной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ проведены авторами [19, 20, 29]. Графическое представление этих данных (рис. 1) показывает отличие в величинах измеренной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, что приводит к значительной разнице S° (к; 298.15 К), вычисленной по данным этих работ (табл. 1). Авторы [29] проводили измерения низкотемпературной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 70–300 К. Сведения о контроле состава образца и точности измерений не приведены. Целью работы [29] было выяснение структуры тетрабората лития с помощью анализа квантовых вкладов в теплоемкость. Результаты измерений представлены в виде таблицы и графика зависимости теплоемкости от температуры. В таблице [29] величины теплоемкости в интервале температур 70–100 К приведены с шагом 5 К, в интервале 100–300 К – с шагом 10 К. Такое представление нехарактерно для результатов измерений низкотемпературной теплоемкости. По всей видимости, в таблице приведены результаты предварительной обработки с целью приведения температурных интервалов к целым величинам. Тем не менее на графике, представленном в [29], осцилляция данных таблицы на фоне сглаживающей кривой отчетливо видна. Уравнение сглаживающей кривой авторами не приводится.

Нами выполнена высокоточная аппроксимация [30] табличных величин теплоемкости [29] степенным полиномом, обладающим хорошими сглаживающими свойствами. Интегрированием полученного уравнения теплоемкости с учетом особенности представления данных [29] получена величина приращения энтропии:

$$\Delta S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \text{к}; 70 - 298.15 \text{ К}) = 138.2 \pm 0.8 \text{ Дж}/(\text{моль К}). \quad (1)$$

Для определения полной величины S° (к; 298.15 К) при обработке результатов низкотемпе-

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

Соединение	Источник	$S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$	Способ получения данных	Достоверный интервал вариаций	Расчет по уравнению (7)
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[13]	51.717 ± 0.259	<i>a</i>	50.470 52.010	51.5
	[10]	51.254 ± 0.63	<i>б</i>		
	[11]	51.254 ± 0.63	<i>б</i>		
	[12]	51.73 ± 0.2	<i>в</i>		
	[*]	51.75 ± 0.26	<i>в</i>		
	[*]	51.10 ± 0.63	<i>г</i>		
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	[*]	102.84 ± 9.30	<i>д</i>	—	94.0
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	157.528 ± 2.51	<i>e</i>	142.35 165.36	145.5
	[12]	155.6 ± 4.2	<i>н</i>		
	[*]	157.36 ± 8.0	<i>e</i>		
	[*]	150.35 ± 8.0	<i>жс</i>		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	196.648 ± 8.3	<i>н</i>	—	188.0
	[12]	188.28 ± 4	<i>н</i>		
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	251.04 ± 16.8	<i>н</i>	—	230.5
	[12]	265.266 ± 4	<i>н</i>		
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[14]	73.53 ± 0.067	<i>a</i>	73.303 73.764	73.5
	[10]	73.53 ± 0.2	<i>з</i>		
	[11]	73.513 ± 0.21	<i>з</i>		
	[12]	73.538 ± 0.08	<i>з</i>		
	[*]	73.554 ± 0.21	<i>з</i>		
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$	[26]	121.336	<i>н</i>	—	116.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	[25]	147.026	<i>н</i>	—	147.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[15]	189.518 ± 0.188	<i>a</i>	188.653 190.357	189.5
	[11]	189.493 ± 0.84	<i>и</i>		
	[12]	189.49	<i>и</i>		
	[*]	189.517 ± 0.84	<i>и</i>		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	232.212 ± 8.37	<i>о</i>	—	232.0
	[12]	232.212 ± 6.3	<i>н</i>		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[33]	297.064	<i>н</i>	—	274.5
	[11]	276.144 ± 16.74	<i>н</i>		
$0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[10]	80.00 ± 0.2	<i>к</i>	79.78 80.21	80.0
	[11]	80.00 ± 0.21	<i>к</i>		
	[12]	79.981 ± 0.12	<i>к</i>		
	[*]	79.99 ± 0.21	<i>к</i>		
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	[22]	159.996	<i>н</i>	—	160
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	208.363 ± 6.3	<i>о</i>	—	202.5
	[12]	208.363 ± 6.3	<i>н</i>		
$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	251.04 ± 12.55	<i>о</i>	—	245.0
	[12]	251.04 ± 13	<i>н</i>		
$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	293.717 ± 16.7	<i>о</i>	—	287.5
	[12]	293.717 ± 16.7	<i>н</i>		
$0.5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[11]	94.32 ± 0.25	<i>л</i>	93.884 94.808	94.4
	[12]	94.558 ± 0.25	<i>л</i>		
	[*]	94.134 ± 0.25	<i>л</i>		
$0.5\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$	[16]	104.349 ± 0.21	<i>a</i>	103.996 104.639	104.4
	[11]	104.35 ± 0.2	<i>м</i>		
	[12]	104.349 ± 0.29	<i>м</i>		
	[*]	104.286 ± 0.29	<i>м</i>		

[*] — наша обработка измерений низкотемпературной теплоемкости; *a* — обработка измерений низкотемпературной теплоемкости; *б* — обработка усредненных данных [13] и [28]; *в* — обработка данных [13]; *г* — обработка данных [28]; *д* — обработка данных [21]; *e* — обработка данных [29]; *жс* — обработка данных [19]; *з* — обработка данных [14]; *и* — обработка данных [15]; *к* — обработка данных [17]; *л* — обработка данных [18]; *м* — обработка данных [16]; *н* — оценочные данные; *о* — заимствование из [12]; *п* — нет данных.

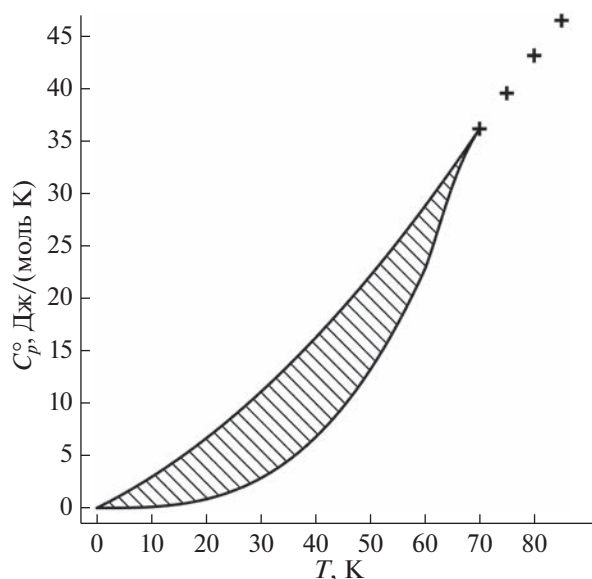


Рис. 2. Вероятный интервал экстраполяции теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [29] к 0 К. Маркерами показаны первые экспериментальные точки.

ратурной калориметрии проводится экстраполяция теплоемкости от первых экспериментальных точек к 0 К. Физически обоснованная экстраполяция возможна от 5–15 К. При этом должен учитываться квантово-механический характер колебаний атомов в кристалле исследуемого вещества, решеточная (дебаевская) составляющая теплоемкости, магнитный, электронный и ядерный вклады в теплоемкость. Очевидно, что для данных [29] эти условия не могут быть выполнены из-за большого интервала экстраполяции и недостатка исходных данных для ее физического обоснования.

Таким образом, можно рассматривать только вероятностный характер зависимости теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ от температуры в интервале 0–70 К. На рис. 2 показана область вероятных значений экстраполированной ниже 70 К теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, построенная на основании проведенного нами анализа зависимостей теплоемкости от температуры большого количества двойных оксидов в области низких температур.

На основании предельных значений экстраполированной теплоемкости рассчитан вероятный интервал значений энтропии в первой экспериментальной точке:

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 70 \text{ K}) = \\ = 11.235 - 27.084 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned} \quad (2)$$

Величина $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$, полученная на основе данных [29] с учетом уравнений (1) и (2), представлена в табл. 1.

Измерения низкотемпературной теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ проводились авторами [19] в ин-

тервале температур 60–300 К, заявленная точность измерений $\pm 0.3\%$. Цель работы [19] — выяснение вопроса об аномалиях свойств тетрабората лития, неоднозначные сведения о которых содержатся в литературных источниках. Результаты измерений в численном виде авторами не приведены, а представлены в виде графика зависимости теплоемкости от температуры в виде экспериментальных точек и сглаживающей кривой.

Обнаружены две аномалии теплоемкости с максимумами при температурах 126.2 и 214 К. Аномалии (включая сглаживающие кривые) представлены на врезках к основному графику и показывают результаты двух серий измерений в области аномалий.

Нами для расчета приращения энтропии в интервале температур 60–298.15 К выполнена оцифровка сглаживающей кривой основного графика [19]. Оцифровка экспериментальных точек не представляется возможной из-за большой насыщенности ими основного графика. Произведена также оцифровка сглаживающих кривых, представленных на врезках с аномалиями. Установление численных величин теплоемкости по данным [19] затруднено из-за неравномерных делений на осях и вносит дополнительную ошибку в результаты определения теплоемкости и, следовательно, энтропии. Поэтому величину ошибки оцифровки мы оцениваем в $\pm 1\%$.

На рис. 3 показаны результаты оцифровки данных [19]. Аномалия теплоемкости с максимумом при 126.2 К приемлемо согласуется с основной кривой, однако наблюдается некоторое рассогласование. Аномалия теплоемкости с максимумом при 214 К не согласуется с основной кривой. В работе [31] опубликованы более подробные сведения об этих аномалиях. Рассогласование аномалий с основной кривой теплоемкости, представленной в работе [19], сохраняется.

Тем не менее данные [19] могут быть использованы для определения $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$. Учитывая перечисленные несоответствия, снижающие доверие к результатам работы [19], мы оцениваем ошибку выполненных в ней измерений в $\pm 1\%$. Таким образом, общая ошибка данных, опубликованных в [19], оценивается в $\pm 2\%$.

Величина приращения энтропии, полученная при обработке данных [19] с учетом ошибки оцифровки графика, составила:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 70 - 298.15 \text{ K}) = \\ = 138.46 \pm 2.8 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned} \quad (3)$$

Экстраполяция теплоемкости к 0 К, выполненная по методу, показанному на рис. 2, дает величину энтропии:

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 60 \text{ K}) = \\ = 7.741 - 16.05 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned} \quad (4)$$

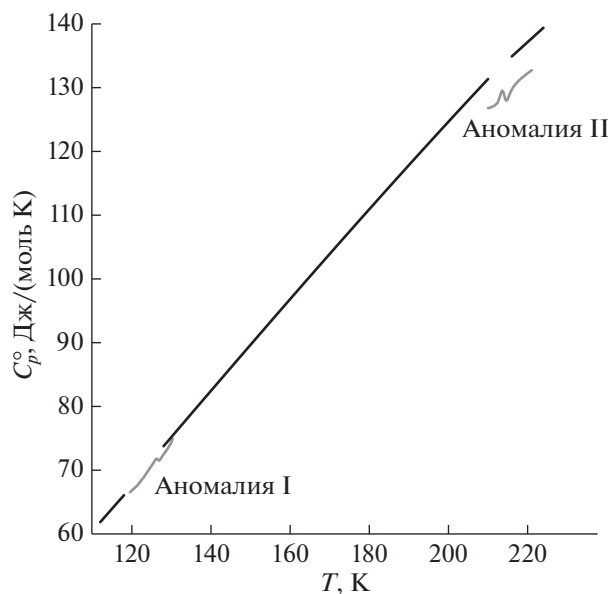


Рис. 3. Низкотемпературная теплоемкость $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Реконструкция данных [19].

Величина $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$, полученная на основе данных [19] с учетом уравнений (3) и (4), представлена в табл. 1.

Измерения теплоемкости $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены авторами [20] в интервале температур 146–585 K, заявленная точность $\pm 1\%$. Результаты измерений в численном виде не приведены, а представлены в виде графика зависимости теплоемкости от температуры, а также уравнения, описывающего, по заявлению авторов, зависимость теплоемкости от температуры в интервале 160–600 K.

Осцилляция измеренных величин теплоемкости выходит далеко за заявленный в работе [20] интервал ошибки, что не позволяет использовать эти данные для определения величины стандартной энтропии. На рис. 4 показана очевидная ошибочность выполненной авторами [20] аппроксимации экспериментальных величин теплоемкости классическим уравнением Майера–Келли. Этот факт вызывает сомнение в результатах работы в целом. Следует отметить, что аналогичная проблема аппроксимации наблюдается для теплоемкостей LaF_3 и LiIO_3 , результаты измерений которых также представлены в [20]. При этом уравнения теплоемкости для NaCl , KCl , Al_2O_3 , SiO_2 , AgI , AgNO_3 , заимствованные из [32], вполне корректно описывают экспериментальные величины теплоемкости перечисленных веществ.

Таким образом, данные [20] не могут быть использованы для оценки приращения энтропии $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 160–298.15 K.

Измерения низкотемпературной теплоемкости $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены авторами [21] в ин-

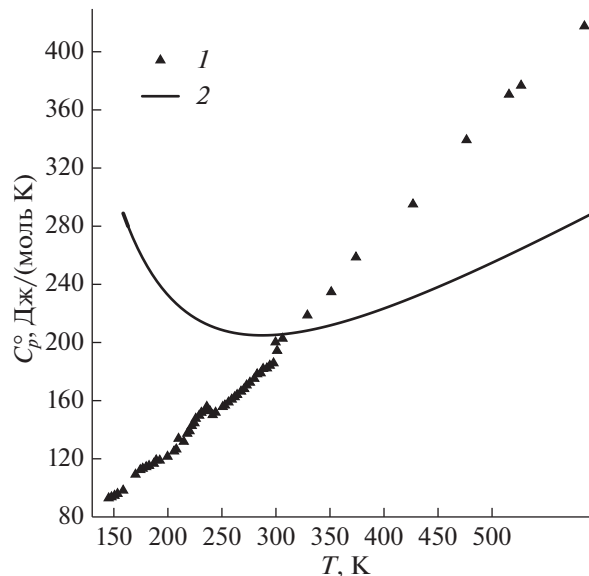


Рис. 4. Низкотемпературная теплоемкость $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ по данным [20]: 1 — экспериментальные точки; 2 — уравнение теплоемкости.

тервале температур 80–298.15 K, заявленная точность измерений $\pm 0.3\%$. Для синтеза монокристаллов $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$ использовали расплав $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ с избытком B_2O_3 для предотвращения кристаллизации $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Данные о контроле состава не приведены. Критерием отбора образцов для измерения теплоемкости служили наилучшие оптические и нелинейно-оптические характеристики. При такой пробоподготовке и контроле вполне вероятно присутствие в образцах более тяжелых боратов.

В работе [21] результаты измерений в численном виде не приведены, а представлены в виде графика зависимости теплоемкости от температуры. Деления на осях графика регулярные, поэтому ошибку оцифровки мы оцениваем не более $\pm 0.5\%$. Величина приращения энтропии, полученная при обработке данных [21] с учетом ошибки оцифровки графика, составила:

$$\Delta S^\circ(0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 80 - 298.15 \text{ K}) = 86.5 \pm 0.7 \text{ Дж/}(\text{моль K}). \quad (5)$$

Экстраполяция теплоемкости к 0 K, выполненная по методу, показанному на рис. 2, дает величину энтропии:

$$S^\circ(0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 80 \text{ K}) = 7.778 - 24.907 \text{ Дж/}(\text{моль K}). \quad (6)$$

Величина $S^\circ(0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$, полученная на основе данных [21] с учетом уравнений (5) и (6), представлена в табл. 1. Из-за особенностей приготовления и контроля образцов для измерений она вызывает сомнения, поэтому

при нахождении корреляции состав—стандартная энтропия учитываться не должна, возможно только ее сравнение с результатами оценки.

В работе [12] приведены оценочные значения $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$. Для оценки стандартной энтропии $S^\circ(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ и $S^\circ(\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ в работе [12] выполнен сложный расчет по методике [34] на основе энтропии боратов натрия и кальция. Оценка $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ и $S^\circ(\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ в работе [12] проведена по величинам $S^\circ(\text{Li}_2\text{O}; \kappa; 298.15 \text{ K})$, $S^\circ(\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ и разнице этих энтропий с $S^\circ(0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$. Величина $S^\circ(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ в [12] оценена по $S^\circ(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$, величина $S^\circ(\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ — по $S^\circ(\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ с учетом усредненного изменения энтропии при замене Na на K. Следует отметить, что термодинамические свойства $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ в работе [12] не приводятся.

Таким образом, в работе [12] нет единой системы оценки, что значительно снижает надежность определения $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ перечисленных боратов. Метод оценки $S^\circ(0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ в работе [33] не описан. В [25] метод получения $S^\circ(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K})$ не приводится. Следовательно, при нахождении корреляции состав—стандартная энтропия эти данные учитываться не должны, возможно только их сравнение с результатами оценки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленного обзора и анализа можно сделать вывод, что установление корреляции состав—стандартная энтропия возможно только в рядах $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, для которых имеются надежные экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости. При этом необходимо учитывать результаты низкотемпературной калориметрии $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, описанные выше.

Вклад B_2O_3 в $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ всех боратов щелочных металлов должен иметь одну величину, которая может быть рассчитана с использованием $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ боратов из перечисленных рядов. Тогда на основании надежных экспериментальных величин $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ 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 оксидов в бораты Cs, K и Rb.

Методом, описанным в работе [1], получена зависимость $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ боратов щелочных металлов от состава:

$$S^\circ(x\text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3; \kappa; 298.15 \text{ K}) = 42.5x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 60.5x_{\text{Li}_2\text{O}} + 104.5x_{\text{Na}_2\text{O}} + 117.5x_{\text{K}_2\text{O}} + (7) + 146.3x_{\text{Rb}_2\text{O}} + 166.3x_{\text{Cs}_2\text{O}} \text{ Дж/(моль K)},$$

где x — количество составляющих оксидов.

Уравнение (7) без отклонений от интервалов вариаций описывает $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ 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 $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, полученная по уравнению (7), входит в интервал вариаций, представленный в табл. 1, близко к нижнему пределу. Учитывая сомнительный характер данных [21], такой результат можно считать достоверным. Полученные по уравнению (7) величины $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ входят в интервалы вариаций оценочных величин, заявленные авторами [12]. Величины $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, полученные по уравнению (7), практически совпадают с оценочными данными, представленными в [12]. Совпадение наших результатов с оценочными величинами $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ также наблюдается для $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [11], $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [25] и $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [22].

Таким образом, полученные разными методами оценочные величины $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ восьми боратов щелочных металлов согласуются с результатами расчетов по уравнению (7). Отличие расчета по уравнению (7) в 4% от оценки [33] отмечено для $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3$, 1.6% от оценки [11] — для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критический анализ определенных экспериментально и справочных величин позволяет установить физически обоснованную зависимость состав—свойство.

Достоверный интервал вариаций величин $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ удалось определить только для семи боратов, представленных в табл. 1, поэтому разработка корреляции проводилась в условиях ограниченного числа исходной информации. Следовательно, в данном случае применим только аддитивный метод, устанавливающий закономерность состав—свойство. Кроме того, из-за ограниченности исходных данных оценить возможные ошибки корреляции затруднительно, поскольку результаты расчета по уравнению (7) не выходят за достоверный интервал вариаций $S^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K})$ боратов, для которых удалось определить этот интервал.

Тем не менее по уравнению (7) с достаточной достоверностью могут быть оценены величины

S° (к; 298.15 К) боратов щелочных металлов с различным содержанием составляющих оксидов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта РНФ № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>. Обзор и критический анализ данных проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ № 075-00880-22 ПР).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тупицын А.А., Бычинский В.А., Штенберг М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 325. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601808>
2. Latimer W.M. The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution. N.Y.: Prentice-Hall inc., 1938. 352 p.
3. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 144. P. 106052. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106052>
4. Тупицын А.А., Ясько С.В., Бычинский В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 630. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602267>
5. Jenkins H.D.B. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.013>
6. 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>
7. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 425.
8. 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>
9. 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>
10. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. 623 с.
11. 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.
12. 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.
13. Stull D.R., Hildenbrand D.L., Oetting F.L., Sinke G.C. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1021/jc60044a035>
14. Grenier G., Westrum E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 24. P. 6226. <https://doi.org/10.1021/ja01605a004>
15. Westrum E.F., Grenier G. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 8. P. 1799. <https://doi.org/10.1021/ja01565a007>
16. Хрипович Л.М., Попов А.П., Пауков И.Е. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 2. С. 567.
17. Пауков И.Е., Хрипович Л.М., Попов А.П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 2. С. 547.
18. Пауков И.Е., Хрипович Л.М., Попов А.П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1295.
19. Теханович Н.П., Шелег А.У., Бурак Я.В. // Физика тв. тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2513.
20. Алиев А.Э., Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 9. С. 1548.
21. Шелег А.У., Декола Т.И., Теханович Н.П., Лугинец А.М. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. № 4. С. 624.
22. 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.
23. Yokokawa H. // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
24. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 2412 p.
25. Kubaschewski O., Alock C.B., Spencer P.J. Material Thermochemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1993. 363 p.
26. Pankratz L.B. Thermodynamic properties of carbides, nitrides, and other selected substances. Washington: U.S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, 1994. 957 p.
27. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH-Verlag, 1996. 1885 p.
28. Турдакин В.А., Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 11. С. 2787.
29. Мельников Г.С., Тарасов В.В. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1963. Вып. XLI. С. 8.
30. Бычинский В.А., Тупицын А.А., Мухетдинова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1639. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13120064>
31. Теханович Н.П., Шелег А.У. // Физика тв. тела. 1991. Т. 33. № 6. С. 1900.
32. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.
33. 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.
34. Kelley K.K., King E.G. Contributions to the data on theoretical metallurgy. 14. Entropies of the elements and inorganic compounds. Washington: U.S. Govt. Print. Off., Bureau of Mines, 1961. 149 p.