

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ (KBr, KCl, KI)
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 293-673 К**

Литвиненко В.В., Соболева Э.Г.

Научный руководитель: Соболева Э.Г., к.ф.-м.н.

Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета, 652055,

Россия, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

E-mail: sobolevaeno@mail.ru

**HEAT CAPACITY HALIDES POTASSIUM (KBr, KCl, KI)
IN THE TEMPERATURE RANGE 293-673 K**

Litvinenko V.V., Soboleva E.G.

Scientific Supervisor: Soboleva E.G., c.p.-m.s.

Yurga Technological Institute (branch) of Tomsk Polytechnic University, 652055, Russia, Yurga,

str. Leningradsкая, 26

E-mail: sobolevaeno@mail.ru

Measured molar heat capacity potassium halides (KBr, KCl, KI) in temperature range (293-673 K). According to the experimental results of $C_p(T)$ by numerical integration to calculate the changes in enthalpy, entropy, Gibbs energy.

Сплавы и монокристаллы ионных соединений, обладающие разнообразными физическими свойствами, часто встречаются в природе, и нашли широкое применение в практике. Более общие физико-химические закономерности свойств твердого тела можно получить только при изучении совокупности его свойств, так как в свойствах твердого тела отражается прочность химической связи образующих его частиц и его физическая структура. Рассмотрение различных свойств кристаллов в связи с их химической и термодинамической устойчивостью по теоретическим и экспериментальным данным является необходимым этапом для дальнейшего развития теории и методов разработки диэлектриков с практически важными заранее заданными свойствами [1, 2].

Объектами наших исследований были оптически однородные монокристаллы KBr, KCl и KI, выращенные из водных растворов этих химически чистых солей при комнатной температуре. Ориентированные по плоскостям куба и октаэдра монокристаллы представляли собой исходный материал для получения способом мокрой нити образцов в виде стержней с примерными размерами $10 \times 5 \times 5$ мм³. Некоторые физические свойства галогенидов калия представлены в работе [3].

В настоящей работе использовался метод монотонного охлаждения, основанный на тепловой стимуляции образца с последующим монотонным охлаждением образца и регистрацией процесса охлаждения адиабатической камеры с образцом. С помощью прибора БИТ-400 были измерены удельные теплоемкости в температурном интервале 293–673 К, с шагом 10 К с погрешностью не более 5 %.

Влияние температуры на молярную теплоемкость объектов исследования показано на рис. 1. Из графика следует, что с увеличением температуры теплоемкости KBr, KCl, KI возрастают, на представленных зависимостях $C_p(T)$ отсутствуют ярко-выраженные экстремумы.

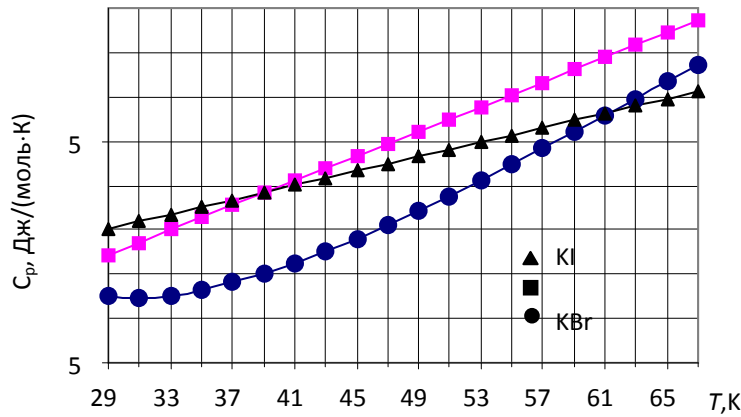


Рис.1. Влияние температуры на молярную теплоемкость галогенидов

В таблице 1 температурная зависимость теплоемкости галогенидов калия представлена в виде полинома $C_p = a+bT+cT^2$, на основании которого рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии $H_T^0 - H_{293}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{293}^0$). Для этого использованы известные уравнения, связывающие теплоемкость C_p с функциями энтальпии и энтропии [4]: $H_T - H_0 = \int C_p(T) dT$, $S_T - S_0 = \int \frac{C_p(T)}{T} dT$.

Таблица 1

Коэффициенты a, b, c , полинома C_p для ряда веществ [5]

Вещество	$C_p = a+bT+cT^2$, Дж/моль·К		
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
KBr	48,37	13,89	–
KCl	41,38	21,76	3,22
KI	50,63	8,16	–

Для определения изменения энергии Гиббса при нагреве от температуры T_1 до температуры T_2 воспользовались уравнением [4]: $G_{T_2}^0 - G_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - (T_2 - T_1) \cdot S_{T_1}^0 - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$.

Отметим, что молярная теплоемкость превышает классический предел Дюлонга-Пти $3Rn$, где R – универсальная газовая постоянная, n – число атомов в формульной единице ($n = 2$). В таблицах 2-4 представлены значения молярной теплоемкости, изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса для объектов исследования в заданном диапазоне температур.

Таблица 2

Молярная теплоемкость, изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса KBr

T	C_p	$S_T^0 - S_{293}^0$	$H_T^0 - H_{293}^0$	$G_T^0 - G_{293}^0$
К	Дж/(моль·К)		кДж/(моль·К)	
293	52,44	–	–	–
333	53,00	6,75	2,11	-4,00
373	53,55	12,79	4,24	-8,26
413	54,11	18,29	6,39	-12,76
453	54,66	23,33	8,57	-17,46
493	55,22	28,01	10,77	-22,37
533	55,77	32,38	12,99	-27,46
573	56,33	36,47	15,23	-32,73
613	56,88	40,35	17,49	-38,17
653	57,44	44,03	19,78	-43,77
673	57,72	45,80	20,93	-46,62

Таблица 3

Молярная теплоемкость, изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса KCl

T	C_p	$S_T^0 - S_{293}^0$	$H_T^0 - H_{293}^0$	$G_T^0 - G_{293}^0$
К	Дж/(моль·К)		кДж/(моль·К)	
293	51,51	–	–	–
333	51,53	5,75	1,80	-4,29
373	51,81	11,03	3,65	-8,81
413	52,26	15,93	5,57	-13,53
453	52,81	20,51	7,53	-18,46
493	53,43	24,82	9,54	-23,57
533	54,11	28,91	11,59	-28,86
573	54,83	32,78	13,69	-34,31
613	55,58	36,50	15,82	-39,95
653	56,34	40,06	18,00	-45,73
673	56,74	41,79	19,10	-48,68

Таблица 4

Молярная теплоемкость, изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса KI

T	C_p	$S_T^0 - S_{293}^0$	$H_T^0 - H_{293}^0$	$G_T^0 - G_{293}^0$
К	Дж/(моль·К)		кДж/(моль·К)	
293	53,02	–	–	–
333	53,35	6,81	2,13	-4,31
373	53,67	12,88	4,27	-8,88
413	54,00	18,37	6,42	-13,69
453	54,33	23,39	8,59	-18,70
493	54,65	28,01	10,77	-23,91
533	54,98	32,31	12,96	-29,31
573	55,31	36,33	15,17	-34,87
613	55,63	40,11	17,38	-40,60
653	55,96	43,67	19,62	-46,46
673	56,12	45,38	20,74	-49,45

Таким образом, с помощью быстродействующего измерителя теплоемкости была измерена теплоемкость галогенидов калия KBr, KCl и KI в интервале температур 293-673 К. Установлено, что на зависимости $C_p = f(T)$ нет ярко-выраженных экстремумов. По экспериментальным данным методом численного интегрирования определены термодинамические свойства объектов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Воробьев А.А., Завадовская Б.К., Кочербаев Т.К. Физические свойства твердых растворов щелочно-галлоидных соединений / Томский политехнический институт. – Томск: Изд-во ТГУ, 1972. 186 с.
2. Соболева Э.Г. Упругие и неупругие свойства кристаллов галогенатов натрия: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07; [Место защиты: Алтайский гос. тех. университет им. И.И. Ползунова]. - Юрга, 2010. - 20 с.
3. Беломестных В. Н. , Соболева Э. Г. Коэффициенты Пуассона щелочно-галлоидных кристаллов. Ч.III. Галогениды калия // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 3. – С. 99-104.
4. Семиохин И.А. Физическая химия: Учебник. Изд-во МГУ, 2001. 272 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.