

УДК 546.244:536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕЛЛУРИТА КАЛЬЦИЯ-КАДМИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15...673 К

К.Т. Рустембеков

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

Республика Казахстан

E-mail: rustembekov_kt@mail.ru

Впервые твердофазным способом из оксидов теллура (IV), кадмия и карбоната кальция синтезирован теллурид кальция-кадмия. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15...673 К исследована изобарная теплоемкость, на основе которой выведены уравнения зависимости $C_p^0-f(T)$ и определены термодинамические функции. На графике зависимости $C_p^0-f(T)$ наблюдаются резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода.

Ключевые слова:

Теллурид кальция-кадмия, теплоемкость, термодинамические функции.

Key words:

Calcium-cadmium tellurite, heat capacity, thermodynamic functions.

До сих пор в литературе нет систематически проведенных работ по синтезу, строению и физико-химическому исследованию свойств сложных оксохалькогенидов и халькогенидов $s-d$ -элементов. Актуальность такого исследования определяется, во-первых, недостаточной полнотой изученностью свойств и поведения неорганических соединений на основе халькогенов в химических процессах, что связано с обширностью этого класса соединений и разнообразием технологических процессов с участием халькогенов. Во-вторых — особой сложностью гидрохимических процессов, где халькогены присутствуют в качестве примесных элементов и выделение их представляет более трудную задачу в сравнении с получением основных продуктов. В-третьих — с токсичностью большинства соединений на основе халькогенов, требующих тщательной проработки каждой технологической операции с учетом всех физико-химических превращений. Все эти аспекты компенсируются уникальными свойствами и большой востребованностью соединений селена и теллура, особенно в отраслях, связанных с электронной техникой.

С этой точки зрения всестороннее и систематическое исследование соединений на основе селена и теллура, обладающих такими физико-химическими свойствами как полупроводниковыми, сегнето- и пьезоэлектрическими, вызывают огромный интерес. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе типичных и переходных металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полиселенит-(селенат)-ы, полителлуриды, а также двойные селенаты и теллуриды $s-d$ -элементов, в этом отношении, являются малоизученными соединениями.

С учетом вышеизложенного, можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение

рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полиселенит-(селенат)-ов, полителлуридов, а также двойных селенатов и теллуридов $s-d$ -элементов представляют значительный как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии.

На кафедре неорганической и технической химии КарГУ имени Е.А. Букетова на протяжении ряда лет проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными электрофизическими свойствами [1, 2]. Современная, взаимосогласованная термодинамическая информация новых сложных оксосоединений селена и теллура необходима для определения направления протекания реакций, протекающих в этих системах, для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания той или иной реакции в заданных условиях, определения значений констант равновесия, а также для решения ряда теоретических проблем, связанных с определением энергии и природы химической связи. Знание термохимических и термодинамических свойств сложных оксосоединений необходимо также для создания информационного банка данных термодинамических величин, моделирования процессов синтеза новых веществ с заданными характеристиками и выявления фундаментальной зависимости «структура — энергетика — свойства» у синтезируемых веществ.

В данной работе приводятся результаты синтеза и калориметрического исследования теплоемкости нового теллурида кальция-кадмия. Для синтеза двойного теллурида использовали оксид теллура (IV) марки «о.с.ч.», оксид кадмия и карбонат кальция квалификации «х.ч.». Методика синтеза аналогична, приведенной в работе [3]. Индивидуальность соединения контролировалась методами рентгенофазового и химического анализов. Хими-

ческий анализ синтезированного соединения на содержание теллура, а также оксидов кальция и кадмия проведен по методикам [4, 5]. Результаты анализа показали, что содержание теллура и указанных оксидов в составе синтезированного теллурита находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Теплоемкость теллурита исследовали методом динамической калориметрии [1–3, 6] на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15...673 К (табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$

T , К	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(моль·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	T , К	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298	0,3152±0,0111	159±6	498	0,7057±0,0065	355±9
323	0,4664±0,0070	235±10	523	0,7465±0,0066	376±9
348	0,4241±0,0059	214±8	548	0,6571±0,0066	331±9
373	0,3774±0,0061	190±9	573	0,5490±0,0067	277±9
398	0,3583±0,0053	180±7	598	0,4938±0,0066	249±9
423	0,5163±0,0063	260±9	623	0,6340±0,0069	319±10
448	0,6100±0,0060	307±8	648	0,6837±0,0076	344±11
473	0,6407±0,0065	323±9	673	0,7378±0,0078	372±11

Погрешности измерения теплоемкости в исследуемом температурном диапазоне находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) [7, 8]. При каждой температуре проводилось пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики.

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения $\bar{\delta}$ по [9]:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}},$$

где n – количество экспериментов; C_i – измеренное значение удельной теплоемкости; $\bar{C}$ – среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости.

Для усредненных значений мольной теплоемкости по [10] вычисляли случайную составляющую погрешности:

$$\Delta = \frac{\delta t_p}{C} \cdot 100,$$

где Δ – случайная составляющая погрешности в %; t_p – коэффициент Стьюдента (для $n=5$, $t_p=2,75$ при $p=0,95$ доверительном интервале).

Систематическую составляющую погрешности рассчитывали по формуле:

$$\Delta_c = \frac{\bar{C} - C_0}{C_0} \cdot 100,$$

где Δ_c – систематическая составляющая погрешности в %; C_0 – значение теплоемкости образцовой меры, взятое при температуре, при которой определялась теплоемкость.

Определение предела допускаемой погрешности проводили по формуле:

$$\Delta = \Delta_c + \Delta.$$

При наших исследованиях систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они по сравнению со случайной составляющей были пренебрежимо малы. Согласно теории ошибок, если случайная погрешность существенно больше суммы систематической ошибки погрешности шкалы прибора, то точность измерений прибора будет определяться случайной ошибкой [9], то есть вместо предельной погрешности используется случайная погрешность.

Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Найденное опытным путем значение $C_p^0(298,15)$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне удовлетворяет справочному (79,0 Дж/(моль·К)) [11]. Эти данные показывают не только достоверность полученных результатов, но и пренебрежимо малое значение систематической ошибки, как, например, измерение погрешности температуры.

При исследовании зависимости теплоемкости теллурита $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$ от температуры при 323 и 523 К обнаружены резкие аномальные λ -образные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода. Эти переходы могут быть обусловлены катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированного теллурита (рисунок).

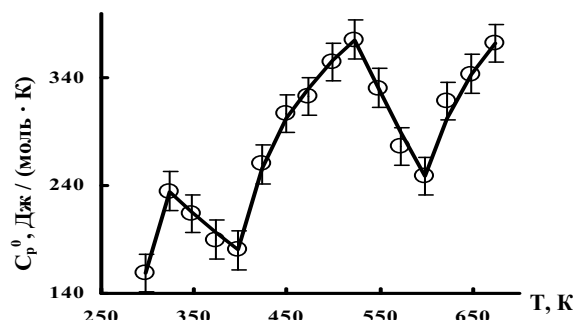


Рисунок. Температурная зависимость теплоемкости $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$ в интервале 298,15...673 К

Таблица 2. Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплоемкости $C_p^0 = a + bT + cT^2$, Дж/(моль·К) для $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$

Коэффициенты			ΔT , К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
-749,1±27,8	3046,4±113,0	–	298...323
469,5±17,4	-726,1±26,9	–	323...398
2237,1±83,0	-2290,8±85,0	-1813,5±67,3	398...523
1263,6±46,9	-1697,1±63,0	–	523...598
3836,3±142,3	-3147,4±116,8	-6098,9±226,3	598...673

Таблица 3. Термодинамические функции $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$ в интервале 298,15...673 К

T, К	$C_p^0(T)$, Дж/(моль·К)	$S^0(T)$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15)$, Дж/моль	$\Phi^{\text{ex}}(T)$, Дж/(моль·К)
298,15	159±6	263±10	–	263±18
300	165±6	264±18	324±12	263±18
325	241±9	280±19	5397±200	263±18
350	215±8	297±20	11008±408	265±18
375	197±7	311±21	16164±600	268±18
400	179±7	323±22	20867±774	271±18
425	259±10	337±23	26501±983	274±18
450	311±12	353±24	33667±1249	278±19
475	345±13	371±25	41896±1554	283±19
500	366±14	389±26	50815±1885	288±19
525	376±14	407±27	60120±2230	293±20
550	330±12	424±28	68905±2556	298±20
575	288±11	437±29	76629±2843	304±20
600	245±9	449±30	83292±3090	310±21
625	308±11	461±31	90347±3352	316±21
650	347±13	473±32	98562±3657	322±22
675	373±14	486±33	107590±3992	328±22

Φ^{ex} – приведенный термодинамический потенциал («функция энергии Гиббса»), вычисленный по формуле:

$$\Phi^{\text{ex}}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298,15)}{T}.$$

На основании экспериментальных данных (табл. 1), с учетом температур фазовых переходов II рода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости теллурида (табл. 2). Для определения погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величины средних случайных погрешностей для рассматриваемых интервалов температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюсеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Караганда, 2008. – 19 с.
2. Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Караганда, 2009. – 32 с.
3. Рустембеков К.Т., Дюсеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 16–19.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1966. – 976 с.
5. Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. – М.: Металлургия, 1963. – 543 с.
6. Рустембеков К.Т., Дюсеева А.Т. Калориметрия и электрофизические свойства селената $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ // Известия Томского

С использованием опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ [12] по известным соотношениям в интервале 298,15...673 К вычислены температурные зависимости функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{\text{ex}}(T)$ теллурида (табл. 3).

В ходе изменения теплоемкости от температуры при 323 и 523 К обнаружены λ -образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II рода, свидетельствующие о ценных электрофизических свойствах нового теллурида кальция-кадмия.

Выводы

Впервые твердофазным способом из оксидов теллура (IV), кадмия и карбоната кальция синтезирован теллурид кальция-кадмия. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15...673 К исследована изобарная теплоемкость, на основе которой выведены уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ и определены термодинамические функции. На кривой $C_p^0 \sim f(T)$ при 323 и 523 К обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода. Наличие фазового перехода II рода на кривой теплоемкости дает возможность предположить, что данное соединение может обладать уникальными электрофизическими свойствами.

Результаты исследований могут представлять интерес для направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по термодинамическим константам неорганических веществ.

го политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 20–22.

7. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
8. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ИТ-С-400. – Актобинск: Актобинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
9. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
10. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 183 с.
11. 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: United States Government Printing Office, 1978. – 456 p.
12. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108–123.

Поступила 09.03.2010 г.