

УДК 536.722 + 541.451

Оксидные инкременты стандартной энтальпии образования сложных кислородсодержащих соединений

Oxide increments of the standard formation enthalpies of oxygen-containing complex compounds

Оскембеков И.М.¹, Шарипова З.М.², Бектурганов Н.С.¹¹Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: zauresharipova@mail.ru)

Оттеқұрамдас кристалды анорганикалық қосылыстар түзілуінің стандартты энтальпиясын есептеу үшін оксидтік икременттердің энтальпиялық жүйесі жасалды. Әдебиет мәліметтермен салыстыру мысалында анорганикалық заттар түзілуінің стандартты энтальпиясы ұсынылған оксидтік икременттердің энтальпиялық жүйесі негізінде есептеудің дәлдігі көрсетілген. Анорганикалық сульфаттар мысалында есептеудің басқа әдістерімен салыстыру жүргізілген.

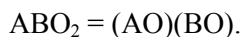
The paper presents the system of enthalpy oxide increments to calculate the standard enthalpy of formation of complex oxygen-containing crystalline inorganic compounds. The accuracy of the calculation of standard formation enthalpy of inorganic compounds is shown in comparison with literature data on the basis of the proposed system of oxide enthalpy increments. Comparison with other methods of calculation is shown in the example of inorganic sulfate.

В настоящее время среди многочисленного класса неорганических кислородсодержащих соединений еще имеются вещества (и к ним прибавляются вновь открываемые), для которых отсутствует информация о термодинамических свойствах, в частности, по стандартной энтальпии образования. Данное обстоятельство затрудняет проведение термодинамического анализа процессов с участием новых веществ. В этой связи мы разработали оксидную систему инкрементов для расчета стандартной энтальпии образования сложных неорганических кислородсодержащих соединений.

Использование предлагаемой системы инкрементов основано на свойстве аддитивности стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298,15}$ и определении ее для сложных оксидов как суммы энтальпийных инкрементов $\Delta_f H^i$ простых оксидов:

$$\Delta_f H^0_{298,15}(ABO_2) = \Delta_f H^i(AO) + \Delta_f H^i(BO).$$

При этом допускаем, что сложные кислородсодержащие соединения можно рассматривать как оксидные системы



Аналогичный подход к определению термодинамических величин используют авторы расчетных методов [1–3], с той лишь разницей, что они рассматривают соединения как совокупность ионов и определяют величины через ионные инкременты.

Значения энтальпийных инкрементов простых оксидов мы рассчитали, используя данные [4]. При этом мы различали катион- и анионообразующие оксиды, т.е. оксиды, которые с водой образуют соответственно основания и кислоты. Для катионообразующих оксидов и оксида водорода приняли постоянными их энтальпийные инкременты (у оксида водорода он равен -251 кДж·моль⁻¹). Инкременты анионообразующих оксидов обнаружили свою зависимость от природы металла в катионообразующем оксиде, с которыми первые образуют сложные оксиды. Полученные значения и зависимости энтальпийных инкрементов оксидов приведены в таблицах 1 и 2.

Энтальпийные инкременты катионобразующих оксидов

| Оксид | $-\Delta H^f$, кДж·моль ⁻¹ | Оксид | $-\Delta H^f$, кДж·моль ⁻¹ | Оксид | $-\Delta H^f$, кДж·моль ⁻¹ |
|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| Li ₂ O | 720 | PbO | 264 | CdO | 310 |
| Na ₂ O | 602 | Sb ₂ O ₃ | 782 | La ₂ O ₃ | 1966 |
| K ₂ O | 598 | Bi ₂ O ₃ | 669 | Ce ₂ O ₃ | 2084 |
| Rb ₂ O | 586 | Sc ₂ O ₃ | 1876 | Pr ₂ O ₃ | 2075 |
| Cs ₂ O | 582 | TiO ₂ | 976 | Nd ₂ O ₃ | 2004 |
| Fr ₂ O | 582 | V ₂ O ₃ | 1186 | Sm ₂ O ₃ | 2050 |
| BeO | 657 | Cr ₂ O ₃ | 1272 | Eu ₂ O ₃ | 1912 |
| MgO | 674 | MnO | 448 | Gd ₂ O ₃ | 2075 |
| CaO | 732 | FeO | 310 | Tb ₂ O ₃ | 2079 |
| SrO | 715 | Fe ₂ O ₃ | 806 | Dy ₂ O ₃ | 1983 |
| BaO | 690 | CoO | 289 | Ho ₂ O ₃ | 2125 |
| RaO | 674 | Co ₂ O ₃ | 699 | Er ₂ O ₃ | 2096 |
| B ₂ O ₃ | 1435 | NiO | 280 | Tm ₂ O ₃ | 2100 |
| Al ₂ O ₃ | 1837 | CuO | 192 | Yb ₂ O ₃ | 2042 |
| Ga ₂ O ₃ | 1044 | ZnO | 393 | Lu ₂ O ₃ | 2021 |
| In ₂ O ₃ | 841 | Y ₂ O ₃ | 2081 | | |
| SnO ₂ | 623 | ZrO ₂ | 1159 | | |

Т а б л и ц а 2

Энтальпийные инкременты анионобразующих оксидов

| Анионобразующий оксид | Катионобразующий оксид | $\Delta H^f = a + b(N - 1) + c(N - 1)^2$, кДж·моль ⁻¹ | | |
|--------------------------------|------------------------|---|------|------|
| | | $-a$ | $-b$ | c |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SiO ₂ | I | 891 | 39,7 | 2,09 |
| | II | 799 | 37,7 | 1,59 |
| | III | 686 | 39,7 | 2,09 |
| | IV | 879 | 0 | 0 |
| | V | 874 | 0 | 0 |
| CrO ₃ | I | 540 | 119 | 11,5 |
| | II | 515 | 79,5 | 6,82 |
| | IV | 598 | 0 | 0 |
| | V | 628 | 0 | 0 |
| | VI | 661 | 0 | 0 |
| | VII | 644 | 0 | 0 |
| Mn ₂ O ₇ | I | 753 | 161 | 18,3 |
| | II | 665 | 167 | 19,9 |
| | IV | 933 | 0 | 0 |
| | V | 967 | 0 | 0 |
| | VI | 962 | 0 | 0 |
| | VII | 975 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | I | 812 | 0 | 0 |
| | II | 791 | 0 | 0 |
| | IV | 791 | 0 | 0 |
| | V | 703 | 0 | 0 |
| | VI | 753 | 0 | 0 |
| | VII | 653 | 0 | 0 |
| CO ₂ | I | 473 | 27,8 | 2,30 |
| | II | 310 | 73,2 | 6,28 |
| | IV | 431 | 0 | 0 |
| | V | 397 | 0 | 0 |
| | VII | 418 | 0 | 0 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-----|------|------|------|
| SO ₃ | I | 653 | 62,8 | 4,18 |
| | II | 406 | 138 | 13,1 |
| | III | 326 | 138 | 13,1 |
| | IV | 602 | 0 | 0 |
| | V | 628 | 0 | 0 |
| | VI | 661 | 0 | 0 |
| | VII | 657 | 0 | 0 |
| Cr ₂ O ₃ | I | 954 | 119 | 11,5 |
| | II | 958 | 79,5 | 6,82 |
| | IV | 1146 | 0 | 0 |
| | V | 1130 | 0 | 0 |
| | VI | 837 | 0 | 0 |
| | VII | 728 | 0 | 0 |
| Mn ₂ O ₃ | I | 728 | 161 | 18,3 |
| | II | 640 | 161 | 18,3 |
| | IV | 908 | 0 | 0 |
| | V | 941 | 0 | 0 |
| | VI | 937 | 0 | 0 |
| | VII | 950 | 0 | 0 |
| N ₂ O ₅ | I | 136 | 123 | 13,1 |
| | II | 139 | 163 | 15,4 |
| | IV | 121 | 0 | 0 |
| | V | 167 | 0 | 0 |
| | VI | 180 | 0 | 0 |
| | VII | 142 | 0 | 0 |
| P ₂ O ₅ | I | 1418 | 391 | 43,9 |
| | II | 1142 | 391 | 43,9 |
| | III | 1021 | 391 | 43,9 |
| | IV | 1757 | 0 | 0 |
| | V | 1904 | 0 | 0 |
| | VI | 1858 | 0 | 0 |
| | VII | 1678 | 0 | 0 |

Примечание: N — номер группы периодической таблицы элементов для металла в катионобразующем оксиде; I — оксиды щелочных металлов; II — оксиды щелочноземельных металлов; III — оксиды металлов третьей группы периодической таблицы элементов; IV — оксиды 3d-элементов; V — оксиды 4d-элементов; VI — оксиды 5d-элементов; VII — оксиды 4f-элементов.

Способ расчета стандартной энтальпии образования методом оксидных инкрементов приведен на примере K₃PO₄ и CaMg(SiO₃)₂.

Фосфат калия K₃PO₄ можно представить в виде системы из трех оксидов калия и одного оксида фосфора: (K₂O)₃(P₂O₅). Его стандартная энтальпия образования равна сумме оксидных инкрементов:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0_{298,15}(\text{K}_3\text{PO}_4) &= 1,5\Delta_f H^i(\text{K}_2\text{O}) + 0,5\Delta_f H^i(\text{P}_2\text{O}_5) = \\ &= 1,5(-598) + 0,5(-1418 - 391(3-1) + 43,9(4-1)^2) = -1995 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Двойной силикат кальция и магния CaMg(SiO₃)₂ можно представить в виде системы из одного оксида кальция, одного оксида магния и двух оксидов кремния: (CaO)(SiO₂) (MgO)(SiO₂). Его стандартная энтальпия образования равна сумме оксидных инкрементов:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0_{298,15}(\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2) &= (\Delta_f H^i(\text{CaO}) + \Delta_f H^i(\text{SiO}_2)) + (\Delta_f H^i(\text{MgO}) + \Delta_f H^i(\text{SiO}_2)) = \\ &= (-732 - 799 - 37,7 \cdot 3 + 1,59 \cdot 9) + (-674 - 799 - 37,7 \cdot 3 + 1,59 \cdot 9) = -3202 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

О точности расчета на основе предлагаемой системы оксидных инкрементов можно судить по таблице 3, где для сравнения приведены литературные [4] и рассчитанные нами значения стандартной энтальпии образования некоторых сложных оксидов с указанием отклонения расчетных значений относительно литературных.

Литературные и расчетные значения стандартной энтальпии образования некоторых сложных оксидов

| Формула | Соединение Оксидная система | $-\Delta_f H^0$, кДж·моль ⁻¹ | | Отклонение, % |
|---|---|--|---------|---------------|
| | | лит. | расчет. | |
| Pr ₂ (CO ₃) ₃ | (Pr ₂ O ₃)(CO ₂) ₃ | 3305 | 3329 | 0,7 |
| K ₃ PO ₄ | (K ₂ O) ₃ (P ₂ O ₅) | 1987 | 1995 | 0,4 |
| CaCrO ₄ | (CaO)(CrO ₃) | 1411 | 1424 | 0,9 |
| MnFe ₂ O ₄ | (MnO)(Fe ₂ O ₃) | 1226 | 1239 | 1,1 |
| CoMn ₂ O ₄ | (CoO)(Mn ₂ O ₃) | 1216 | 1197 | 1,6 |
| Li ₂ SO ₄ | (Li ₂ O)(SO ₃) | 1431 | 1432 | 0,1 |
| MgSiO ₃ | (MgO)(SiO ₂) | 1548 | 1544 | 0,3 |
| RbNO ₃ | (Rb ₂ O)(N ₂ O ₅) | 496 | 502 | 1,2 |
| Tb(MnO ₄) ₃ | (Tb ₂ O ₃)(Mn ₂ O ₇) ₃ | 2489 | 2502 | 0,5 |
| CaCr ₂ O ₄ | (CaO)(Cr ₂ O ₃) | 1841 | 1867 | 1,4 |
| CaMg(SiO ₃) ₂ | (CaO)(SiO ₂)(MgO)(SiO ₂) | 3201 | 3202 | 0,03 |
| Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ | (Na ₂ O)(SO ₃)(ZnO)(SO ₃) | 2381 | 2359 | 0,9 |
| NaLu(CrO ₄) ₂ | (Na ₂ O)(CrO ₃)(Lu ₂ O ₃)(CrO ₃) ₃ | 2674 | 2644 | 1,1 |

Кроме того, оценка стандартной энтальпии образования через оксидные инкременты не уступает по точности известным методам. В таблице 4 это показано на примере некоторых неорганических сульфатов, где для сравнения приведены значения стандартной энтальпии образования, полученные по Резницкому [1, 5], по инкрементам Касенова [1], по Морачевскому [6].

Таблица 4

Литературные и расчетные значения стандартной энтальпии образования некоторых неорганических сульфатов

| Вещество | $-\Delta_f H^0$, кДж·моль ⁻¹ | | | | |
|---|--|-------------------------|---------------|-------------------------|-----------------|
| | по литературным данным [4] | по оксидным инкрементам | по Резницкому | по инкрементам Касенова | по Морачевскому |
| Li ₂ SO ₄ | 1437,2 | 1431,6 | 1464,2 | 1456,1 | 1443,8 |
| Na ₂ SO ₄ | 1389,5 | 1363,9 | 1398,0 | 1380,7 | 1384,2 |
| K ₂ SO ₄ | 1439,3 | 1401,8 | 1440,5 | 1404,2 | 1439,8 |
| Rb ₂ SO ₄ | 1437,1 | 1423,3 | 1440,7 | 1401,8 | — |
| Cs ₂ SO ₄ | 1444,3 | 1444,5 | 1440,5 | 1415,7 | 1470,5 |
| BeSO ₄ | 1201,2 | 1187,9 | 1247,7 | 1278,1 | 1211,5 |
| MgSO ₄ | 1287,4 | 1303,6 | 1328,6 | 1368,0 | 1284,4 |
| CaSO ₄ | 1436,3 | 1434,1 | 1413,6 | 1442,4 | 1422,8 |
| SrSO ₄ | 1459,0 | 1463,4 | 1433,9 | 1450,8 | 1445,5 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 3441,8 | 3485,8 | 3554,9 | 3518,1 | 3448,7 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 2580,3 | 2612,0 | 2582,5 | 2623,0 | 2593,2 |
| NiSO ₄ | 873,5 | 882,0 | 895,2 | 894,9 | 895,5 |
| CuSO ₄ | 770,9 | 794,0 | 779,3 | 783,7 | 756,2 |
| ZnSO ₄ | 981,4 | 995,0 | 1003,7 | 988,0 | 986,9 |
| La ₂ (SO ₄) ₃ | 3946,8 | 3949,0 | 4077,0 | 3846,6 | — |

Таким образом, разработана система оксидных инкрементов, которую можно использовать для оценки стандартной энтальпии образования сложных кислородсодержащих соединений в твердом состоянии.

References

1. Kasenov B.K., Pashinkin A.S., Aldabergenov M.K. Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy. — Almaty: Rauan, 1994. — 256 p.

2. Kumok V.N. The problem of matching methods to evaluate the thermodynamic characteristics / Direct and inverse problems in chemical thermodynamics. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — P. 108–123.
3. Kireyev V.A. Methods of practical calculations in thermodynamics of chemical reactions. — M.: Khimiya, 1975. — 536 p.
4. Thermal Constants of Substances / Edited by V.P.Glushko. — M.: Nauka, 1965–1981. — № 1–10.
5. Reznitsky L.A. An approximate method for calculating the heats of formation of inorganic compounds // Zh. Fiz. Khim. — 1986. — Vol. 35. — № 8. — P. 1853–1859.
6. Morachevsky A.S., Sladkov I.V. Thermodynamic calculations in metallurgy / Directory. — M.: Metallurgiya, 1985. — 137 p.

УДК 74.58

О некоторых проблемах применения тестовой формы контроля в высших учебных заведениях

Some problems in applying the test form of control in higher education

Ергалиева Э.М.¹, Корольков И.В.¹, Шарипова З.М.¹, Губенко М.А.²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: erg_el@mail.ru);

²Костанайский государственный педагогический институт

Мақалада жоғары оқу орындарындағы білім бақылауының тестілік түрін қолдануының кейбір аспектілері қарастырылған. Тестілік әдістерінің ерекшеліктеріне, тестердің сапасына және оларды қолдану шарттарына байланысты бақылаудың тестілік түрінің құндылықтары мен кемшіліктері талқыланған. Автоматтандырылған тестілік бақылауының кейбір мәселелері Қарағанды мемлекеттік университетінің және Қостанай мемлекеттік педагогикалық институтының тәжірибелері негізінде қарастырылған.

Some aspects of using the test form of knowledge control in higher education are discussed in the article. There were discussed the advantages and disadvantages of the test form of control caused by the peculiarities of both test methods and quality of the tests and conditions of their use. Some of the problems of the automated test control are considered based on the experience of Karaganda State University and Kostanay State Pedagogical Institute.

За последние десятилетия тестовая форма контроля знаний прочно вошла в систему образования на всех уровнях контроля результатов процесса обучения (предварительный, текущий, промежуточный и итоговый контроль). Анализ научно-методической литературы по этой проблеме показывает, что существуют объективные причины, обуславливающие необходимость этого процесса. Во-первых, одной из главных проблем управления качеством образовательного процесса в вузе является объективность контроля знаний; во-вторых, на современном этапе развития общества проявляется тенденция глобальной компьютеризации всех сфер деятельности человека, в том числе и образования; в-третьих, существует противоречие между постоянно увеличивающимся объемом и сложностью материала и возможностями контроля его усвоения. Широкому и массовому распространению тестовых форм контроля в системе высшего образования способствует введение кредитной и модульно-кредитной технологий обучения в вузах республики.

Быстрая и надежная оценка знаний студентов является задачей педагогической квалитетрии и может осуществляться методами тестирования. Такая форма контроля знаний, обладая рядом ценных преимуществ, предоставляет широкие возможности для выполнения указанной выше задачи, однако в настоящее время остро стоит проблема несоответствия между ожиданиями и реальным положением вещей. Зачастую количественная оценка знаний студентов, которую дает тестовый контроль, не соответствует оценке качественной, которую может дать специалист — преподаватель или работодатель.

В комплексе проблемных факторов можно выделить два уровня: недостатки тестового контроля как метода оценки знаний, с одной стороны, и несоблюдение требований к подготовке тестовых заданий, к процедуре тестирования и другие погрешности в применении данного метода — с другой.