

А.Ж. БЕКТУРГАНОВА, Ж.И. САГИНТАЕВА, Ш.Б. КАСЕНОВА,

Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ, А.А. СЕЙСЕНОВА, Б.К. КАСЕНОВ, Н.МЕРХАТУЛЫ

(«Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева» г. Караганда

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова)

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВОЙНЫХ ХРОМИТОВ ИТТЕРБИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

В ИНТЕРВАЛЕ 298,15 – 673 К

Аннотация

В статье приведены результаты калориметрических исследований температурных зависимостей тепло-емкостей двойных хромитов состава YbKCr_2O_5 , $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ в интервале 298,15-673 К. На кривых зависимостей $C_p \sim f(T)$ обнаружены λ - образные эффекты у обоих хромитов при температуре 398 К с учетом которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Рассчитаны температурные зависимости $C_p^0(T)$ и термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемых двойных хромитов.

Ключевые слова: теплоемкость, калориметрические исследования, температурная зависимость, двойной хромит, термодинамическая функция.

Кілт сөздер: жылу сыйымдылық, калориметрлік зерттеу, температураға тәуелділік, қос хромит, термо-динамикалық функция.

Keywords: heat capacity, calorimetric research, temperature dependence, thermodynamic function of chromite, double.

Из хромитов редкоземельных элементов хромиты лантана и неодима наиболее доступны и являются перспективными материалами для электродов МГД-генераторов и других устройств [1]. Поэтому получение новых соединений на основе оксидов РЗЭ, хрома (III) и щелочных металлов, исследование их физических и физико-химических свойств является актуальным как в теоретическом, так и в прикладном плане.

Целью данной работы является калориметрическое исследование термодинамических характеристик двойных хромитов иттербия калия и цезия.

Синтез двойных хромитов YbKCr_2O_5 , $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ осуществляли твердофазным способом из стехиометрических количеств Yb_2O_3 марки «ос.ч.», карбонатов соответствующих щелочных металлов – «х.ч.» и Cr_2O_3 – «х.ч.» в силитовой печи «SNOL» при температурах 800-1200° С в течение 20 часов. Низкотемпературный отжиг проводили при 400°С [2].

Таблица 1 – Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{YbM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{K}, \text{Cs}$) [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/кг; $C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$, Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$	T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$
YbKCr_2O_5					
298,15	0,5109±0,0168	202±9	498	0,8856±0,0191	351±6
323	0,5765±0,0186	228±9	523	0,9599±0,0185	380±5
348	0,6388±0,0207	253±8	548	0,9998±0,0124	396±3
373	0,7098±0,0114	281±4	573	1,0506±0,0152	416±4
398	0,7861±0,0132	311±5	598	1,1021±0,0246	436±6
423	0,6070±0,0129	240±6	623	1,1599±0,0261	459±6
448	0,7432±0,0194	294±7	648	1,2035±0,0169	476±4
473	0,8288±0,0144	328±5	673	1,2336±0,0293	488±7
$\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$					
298,15	0,4652±0,0103	228±6	498	0,6058±0,0171	297±8
323	0,6000±0,0191	294±9	523	0,7834±0,0216	384±7
348	0,7578±0,0190	371±7	548	0,8865±0,0217	434±7
373	0,8272±0,0210	405±7	573	1,0079±0,0268	494±7
398	0,8708±0,0213	426±7	598	1,0899±0,0280	534±7
423	0,8527±0,0194	418±6	623	1,1464±0,0213	561±6
448	0,7865±0,0201	385±7	648	1,1939±0,0247	585±6
473	0,7030±0,0179	344±7	673	1,2214±0,0326	598±7

Калориметрическое исследование теплоемкости двойных хромитов проводили на приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298.15-673 К. Предел погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10,0\%$. Эталонном служил медный образец. Подробная методика проведения исследований приведена в [3-5]. Из удельных теплоемкостей с учетом молекулярного веса соединения вычисляли их молярные теплоемкости (табл. 1). При каждой температуре (через 25 К) проводили по пять параллельных опытов и результаты их усреднялись путем определения среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$) для удельной теплоемкости и случайной составляющей погрешности ($\overset{\circ}{\Delta}$) для молярной теплоемкости [3, 6]. Работу калориметра проверяли по определению стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ее опытное значение [76.0 Дж/(моль·К)] удовлетворительно согласуется со справочными данными [79.0 Дж/(моль·К)] [7].

Из результатов, приведенных в табл. 1 и рисунка, видно, что на кривой $C_p^0 \sim f(T)$ YbKCr_2O_5 и $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ при 398 К наблюдаются аномальные λ -образные пики, вероятно,

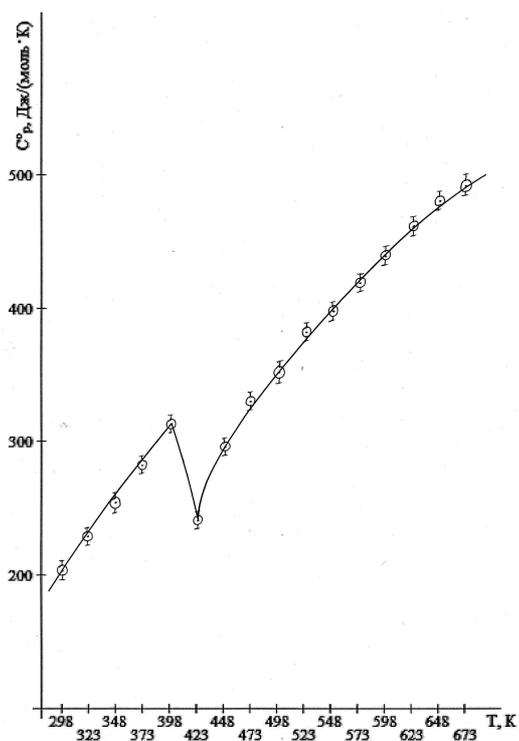
обусловленные эффектами Шоттки, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, а также с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости (переходами в точках Кюри, Нееля) и др.

С учетом выявленных температур фазовых переходов исследуемых соединений рассчитаны уравнения зависимостей $C_p \sim f(T)$ (1-6) для YbKCr_2O_5 (I) и для $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ (II). Для определения погрешностей коэффициентов в уравнениях температурной зависимости теплоемкости использовали среднюю случайную составляющую погрешности для всех рассматриваемых интервалов температур [Дж(моль·К)]:

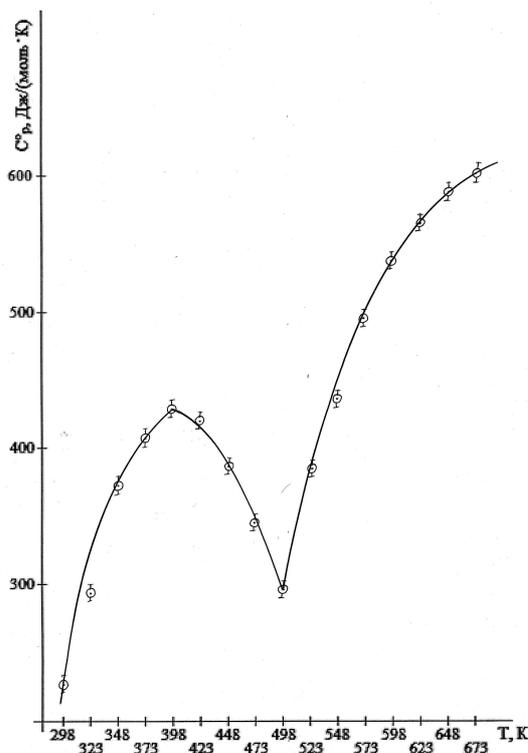
$$C_p^0(\text{I}) = -(197,21 \pm 12) + (1231,96 \pm 73,92) \cdot 10^{-3}T + (28,79 \pm 1,72) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298-398 \text{ K}) \quad (1)$$

$$C_p^0(\text{I}) = (1440,20 \pm 86,41) - (2836,49 \pm 170,19) \cdot 10^{-3}T, \quad (398-423 \text{ K}) \quad (2)$$

$$C_p^0(\text{I}) = (409,81 \pm 24,59) + (287,84 \pm 17,27) \cdot 10^{-3}T - (521,45 \pm 31,28) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (423-673 \text{ K}) \quad (3)$$



YbKCr_2O_5



$\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$

Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости двойных хромитов

$$C_p^0(\text{II}) = (1796 \pm 125,3) - (2123,7 \pm 148,24) \cdot 10^{-3}T - (830,80 \pm 57,99) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298-398 \text{ K}) \quad (4)$$

$$C_p^0(\text{II}) = (943,27 \pm 65,84) - (1298,3 \pm 90,62) \cdot 10^{-3}T, \quad (398-498 \text{ K}) \quad (5)$$

$$C_p^0(\text{II}) = (2491,57 \pm 173,91) - (1727,39 \pm 120,57) \cdot 10^{-3}T - (3309,92 \pm 23,10) \cdot 10^{-5}T^2. \quad (498 - 673 \text{ K}) \quad (6)$$

В связи с тем, что технические характеристики калориметра не позволяют вычислить стандартную энтропию соединений из опытных данных по теплоемкостям, ее оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [8]. Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетных значений по стандартным энтропиям вычислили температурные зависимости термодинамических функций, которые представлены в табл. 2. При расчете погрешностей функций наряду с погрешностями теплоемкости также были учтены точности расчета стандартной энтропии соединений.

Таблица 2 – Температурные зависимости термодинамических функций двойных хромитов в интервале 298,15-675 К

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, , Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
YbKCr_2O_5				
298,15	202±12	210±6	-	210±6
300	204±12	212±19	410±24	210±19
325	230±14	229±21	5840±350	211±19
350	257±15	247±22	11940±720	213±19
375	285±17	265±24	18720±1120	216±19
400	313±19	285±26	26200±1570	220±20
425	235±14	301±27	32960±1980	224±20
450	282±17	316±28	39540±2370	229±21
475	316±19	333±30	47020±2820	234±21
500	345±21	350±31	55290±3320	239±21
525	372±22	367±33	64260±3860	245±22
550	396±24	385±35	73860±4440	251±23
575	418±25	403±36	84030±5050	257±23

600	438±26	421±37	94730±5690	263±24
625	456±27	439±39	105910±6360	270±24
650	473±28	458±41	117540±7060	277±25
675	490±29	476±43	129580±7780	284±26
YbCsCr ₂ O ₅				
298,15	228±16	230±7	-	230±7
300	236±16	232±23	460±30	231±23
325	319±22	255±25	7480±520	232±23
350	375±26	280±28	16200±1130	234±23
375	409±28	308±31	26040±1820	238±34
400	427±30	335±33	36520±2550	243±24
425	391±27	359±36	46720±3260	249±25
450	359±25	381±38	56100±3910	256±25
475	326±23	399±40	64670±4510	263±26
1	2	3	4	5
500	294±20	415±41	72430±5050	270±27
525	384±27	432±43	81060±5660	278±28
550	447±31	451±45	91480±6380	285±28
575	497±35	472±47	103310±7210	293±29
600	536±37	495±49	116250±8110	301±30
625	565±39	517±51	130020±9070	309±31
650	585±41	540±54	141110±9850	317±32
675	599±42	562±56	159230±11110	326±32

Таким образом, впервые калориметрическим методом при $\Delta T=298,15-673$ К исследованы теплоемкости двойных хромитов. На кривых зависимостей $C_p \sim f(T)$ были обнаружены λ - образные эффекты, которые указывают на наличие особых свойств. Рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемых двойных хромитов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Балкевич В.П., Сатановский А.В., Мосин Ю.М., Сотников В.Е., Адрианов М.А. Спекание хромита лантана в окислительной среде // Стекло и керамика. –1981. – №12. – С.16-17.
- 2 Туматаева Б.Б., Касенов Б.К., Давреенбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Едильбаева С.Т. Рентгенографическое исследование хромитов $YbMCr_2O_5$ (M=Li, Na, K, Cs)//ЖНХ. 2009. Т.54. №1. С.29-31.
- 3 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
- 4 Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. – С. 223.
- 5 Касенова Ш.Б., Мустафин Е.С., Касенов Б.К. и др. //Журнал физ. Химии. 2005. Т.79. №2. С.377.
- 6 Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных.-М.: Изд-во МГУ, 1970. – С. 221.
- 7 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. - Washington, 1978. – P. 456.
- 8 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик//В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. – С.108-123.

References

- 1 Balkevich V.P., Satanovskiy A.V., Mosin Yu.M., Sotnikov V.E., Adrianov M.A. Spekanie hromita lantana v okislitelnoy srede // Steklo i keramika. –1981. – #12. – S.16-17.
- 2 Tumataeva B.B., Kasenov B.K., Davreenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Edilbaeva S.T. Rentgenograficheskoe issledovanie hromitov $YbMCr_2O_5$ (M=Li, Na, K, Cs)//ZhNH. 2009. T.54. #1. S.29-31.
- 3 Tehnicheskoe opisanie i instruktсии po ekspluatatsii IT-S-400. Aktyubinsk: Aktyubinskiy zavod «Etalon», 1986. – 48 s.
- 4 Platunov E.S. Teplofizicheskie izmereniya v rezhime. M.: Energiya, 1973. – S. 223.
- 5 Kasenova Sh.B., Mustafin E.S., Kasenov B.K. i dr. //Zhurnal fiz. Himii. 2005. T.79. #2. S.377.
- 6 Spiridonov V.P., Lopatkin L.V. Matematicheskaya obrabotka eksperimentalnyih danniyh.-M.: Izd-vo MGU, 1970. – S. 221.
- 7 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. - Washington, 1978. – R. 456.

8 *Kumok V.N.* Problema soglasovaniya metodov otsenki termodinamicheskikh harakteristik//V sb.: Pryanmye i obratnyie zadachi himicheskoy termodinamiki. Novosibirsk: Nauka, 1987. – S.108-123.

Резюме

*А.Ж. Бектұрғанова, Ж.И. Сағынтаева, Ш.Б. Қасенова,
Е.Е. Қуанышбеков, А.А. Сейсенова, Б.Қ.Қасенов, Н. Мерхатұлы*

(«Ж.Абишев атындағы химия-металлургия институты», Қарағанды қ.;

Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті)

298,15-673 К АРАЛЫҚТАҒЫ ИТТЕРБИЙ, КАЛИЙ ЖӘНЕ ЦЕЗИЙ ҚОС ХРОМИТТЕРІНІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫ МЕН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫ

Мақалада YbKCr_2O_5 , $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ құрамды қос хромиттердің 298,15-673 К аралықтағы жылу сыйымдылықтарының калориметрлік тұрғыдан зерттеу нәтижелері келтірілген. $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында екі қос хромиттерде 373 К температурада λ – сияқты нәтижелер байқалып, оларды ескере отырып жылу сыйымдылықтарының теңдеулері қорытылып шығарылды. Зерттеліп отырған қос хромиттердің $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функциялары есептелді.

Кілт сөздер: Кілт сөздер: жылу сыйымдылық, калориметрлік зерттеу, температураға тәуелділік, қос хромит, термо-динамикалық функция.

Summary

*A.Zh. Bekturganova, J.I. Sagintaeva, Sh.B. Kasenova,
E.E. Kuanyshbekov, A.A. Seysenova, B.K. Kasenov, N. Merhatuly*

(The chemist-metallurgical institute it. Z.Abisheva » Karaganda;

The Karaganda state university it. E.A.Buketova)

HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF DOUBLE CHROMITE
YTTERBIUM, POTASSIUM AND CESIUM IN THE INTERVAL OF 298.15 – 673

In the article the results of calorimetric studies of temperature dependence of heat capacity of double chromite composition YbKCr_2O_5 , $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ in the range -673 K are λ -shaped effects both of $C_p \sim f(T)$. On dependency curves we determined chromite at 398 to the temperature dependence of the heat capacity equations. Calculated temperature dependence $C_p^0(T)$ and thermodynamic functions of $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ double chromite.

Keywords: heat capacity, calorimetric research, temperature dependence, thermodynamic function of chromite, double.

Поступила 5.04.2013 г.