

Ж.И.Сагинтаева¹, Ш.Б.Касенова¹, С.Ж.Давренбеков¹, А.Ж.Абильдаева¹,
Б.К.Касенов¹, Б.Т.Ермаганбет², С.М.Сергазина³

¹Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

²Казахский университет технологии и бизнеса, Астана;

³Кокшетауский университет им. Ш.Уалиханова (E-mail: kasenov1946@mail.ru)

Теплоемкость и термодинамические функции $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ в интервале 298,15–673 К

В статье приведены колориметрические исследования теплоемкости и итоги расчетов термодинамических функций. Впервые способом динамической колориметрии исследованы теплоемкости ферритов $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ в интервале температур 298,15–673 К. В кривых $C_p^0 \sim f(T)$ при температуре 498 К наблюдались вторичные скачки при температурах 498 К ($\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$), 448 К ($\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$) и наблюдались λ -эффекты. Рассчитаны зависимости термодинамических функций от температуры.

Ключевые слова: теплоемкость ферритов, колориметрическое исследование, термодинамические функции, динамическая колориметрия.

Несмотря на интенсивные исследования ферритов РЗЭ, являющихся основой материалов для различных электрохимических устройств, многие фундаментальные проблемы химии этих оксидов остаются малоизученными.

В связи с этим целью данной работы является исследование теплоемкости ферритов $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$. Изучаемые ферриты были получены методом высокотемпературного синтеза по обычной керамической технологии [1].

Измерение изобарной теплоемкости ферритов проводили в интервале 298,15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Градуировку прибора проводили определением тепловой проводимости тепломера K_T в виде стандартного медного образца. Предел допускаемой погрешности прибора согласно паспортным данным составляет $\pm 10,0\%$. Время запаздывания образца до нужной температуры регистрировали секундомером. При каждой температуре (шагом через 25 К) проводили по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Работа прибора проверена определением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное значение $C_p(298,15)\text{Al}_2\text{O}_3$ [76,0 Дж/моль·К] удовлетворительно согласуется с его справочными данными [79,0 Дж/моль·К] [2].

Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей — случайные составляющие погрешности (Δ). В наших экспериментах систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры не учитывались, так как они по сравнению со случайными составляющими погрешности были пренебрежительно малы.

Ниже, в таблице 1 и на рисунке, приведены результаты колориметрических исследований.

С учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости ферритов (табл. 2).

Для определения погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величины средних случайных погрешностей для рассматриваемых интервалов температур.

Из данных таблиц 1, 2 и рисунка видно, что при 498 К $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$, а при 448 К $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ претерпевают λ -образные фазовые переходы II-рода. Выявленные фазовые переходы II рода указывают на наличие особых свойств и, вероятно, могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, емкости, диэлектрической проницаемости, электропроводности и эффектами Шоттки, появлениями точек Кюри, Нееля и др. Следует отметить, что в точке фазового перехода также возможен переход от полупроводниковой проводимости к металлической и в дальнейшем металлическая проводимость может опять переходить в полупроводниковую.

Известно, что эффекты Шоттки обнаружены при определении теплоемкости многих оксидов и галогенидов 4f-элементов. Причиной расщепления электронных уровней парамагнитных ионов РЗЭ является воздействие поля лигандов-анионов, окружающих катион [3].

Экспериментальные значения теплоемкостей ферритов
 $\text{ErMe}^{\text{I}}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{Me}^{\text{I}} — \text{Li, Na}$) [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К); $C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
	ErLiFe ₂ O ₅		ErNaFe ₂ O ₅	
298,15	0,5189 ± 0,0083	190 ± 8	0,4913 ± 0,0127	188 ± 14
323	0,5320 ± 0,0062	195 ± 6	0,5167 ± 0,0101	197 ± 11
348	0,5489 ± 0,0064	201 ± 7	0,5314 ± 0,0082	203 ± 9
373	0,5542 ± 0,0068	203 ± 7	0,5441 ± 0,0073	208 ± 8
398	0,5604 ± 0,0093	205 ± 9	0,5710 ± 0,0117	218 ± 12
423	0,5752 ± 0,0108	210 ± 11	0,5886 ± 0,0078	225 ± 8
448	0,5958 ± 0,0068	218 ± 7	0,6187 ± 0,0092	236 ± 10
473	0,6041 ± 0,0087	251 ± 17	0,5478 ± 0,0098	209 ± 10
498	0,6151 ± 0,0113	225 ± 11	0,4874 ± 0,0074	186 ± 8
523	0,5869 ± 0,0105	215 ± 11	0,4921 ± 0,0080	188 ± 8
548	0,5507 ± 0,0101	202 ± 10	0,5010 ± 0,0092	191 ± 10
573	0,5617 ± 0,0100	206 ± 10	0,5072 ± 0,0081	194 ± 9
598	0,5777 ± 0,0119	211 ± 12	0,5229 ± 0,0116	200 ± 12
623	0,5966 ± 0,0119	218 ± 12	0,5378 ± 0,0082	205 ± 9
648	0,6159 ± 0,0169	225 ± 17	0,5415 ± 0,0116	207 ± 12
673	0,6339 ± 0,0159	232 ± 16	0,5661 ± 0,0104	216 ± 11

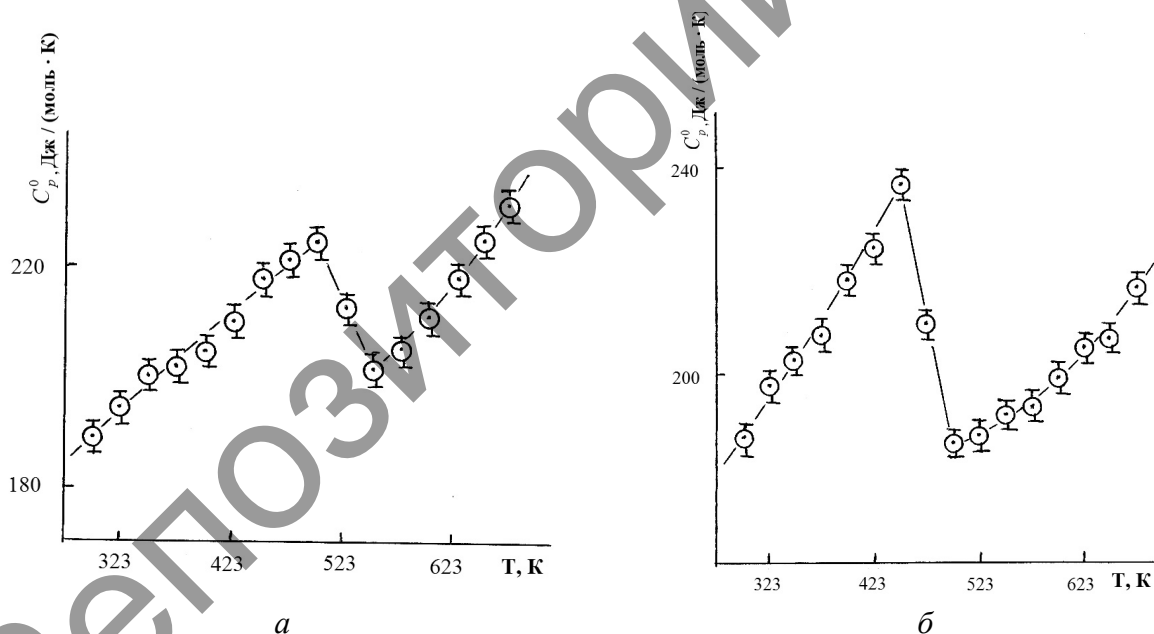


Рисунок. Зависимость теплоемкости $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ (а) и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ (б) от температуры в интервале 298,15–673 К

Методом ионных инкрементов [4] рассчитаны стандартные энтропии исследуемых соединений по уравнению

$$S^0(298,15) \text{ErMeFe}_2\text{O}_{5(\text{r})} = S^i(298,15)\text{Er}^{3+}_{(\text{T})} + S^i(298,15)\text{Me}^{+}_{(\text{T})} + 2S^i(298,15)\text{Fe}^{3+}_{(\text{r})} + 5S^i(298,15)\text{O}^{2-}_{(\text{r})},$$

где $S^i(298,15)$ — ионные энтропийные инкременты ионов.

**Уравнения температурной зависимости теплоемкостей
ErMe^IFe₂O₅ (Me^I — Li, Na) в интервале 298,15–673 К**

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
ErLiFe ₂ O ₅	182,0 ± 8,79	103,0 ± 4,98	-20,22 ± 0,98	298–498
	459,7 ± 22,20	-471,2 ± 22,7	–	498–548
	-155,6 ± 7,52	486,8 ± 23,5	271,3 ± 13,11	548–673
ErNaFe ₂ O ₅	-14,66 ± 0,72	510,69 ± 25	44,52 ± 2,19	298–448
	685,83 ± 33,81	-1003,40 ± 49,47	–	448–498
	-72,44 ± 3,57	367,41 ± 18,11	187,52 ± 9,24	498–673

Далее из опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетных значений $S^0(298,15)$ были вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ ферритов ErMe^IFe₂O₅ (Me^I — Li, Na) (табл. 3). Погрешности температурной зависимости термодинамических функций вычислили с учетом средней случайной погрешности теплоемкости и точности расчета энтропии (3,0 %).

Таблица 3

**Термодинамические функции ферритов состава ErMe^IFe₂O₅ (Me^I — Li, Na)
в интервале 298,15–675 К**

T , К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, 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
ErLiFe ₂ O ₅				
298,15	190 ± 9	185 ± 6	–	185 ± 15
300	190 ± 9	186 ± 15	380 ± 18	185 ± 15
325	196 ± 9	202 ± 16	5210 ± 250	186 ± 15
350	201 ± 10	217 ± 17	10190 ± 490	188 ± 15
375	206 ± 10	231 ± 18	15280 ± 740	190 ± 15
400	210 ± 10	244 ± 19	20490 ± 990	193 ± 15
425	215 ± 10	257 ± 20	25810 ± 1250	196 ± 15
450	218 ± 10	269 ± 21	31220 ± 1510	200 ± 16
475	222 ± 11	281 ± 22	36720 ± 1770	204 ± 16
500	225 ± 11	293 ± 23	42310 ± 2040	208 ± 16
525	212 ± 10	303 ± 24	47770 ± 2310	212 ± 17
550	201 ± 10	313 ± 25	52930 ± 2560	217 ± 17
575	206 ± 10	322 ± 25	58030 ± 2800	221 ± 17
600	212 ± 10	331 ± 26	63250 ± 3050	226 ± 18
625	218 ± 11	340 ± 27	68630 ± 3310	230 ± 18
650	225 ± 11	348 ± 27	74160 ± 3580	234 ± 18
675	233 ± 11	357 ± 28	79880 ± 3860	239 ± 19
ErNaFe ₂ O ₅				
298,15	188 ± 9	205 ± 6	–	205 ± 16
300	188 ± 9	206 ± 16	380 ± 19	205 ± 16
325	193 ± 10	222 ± 18	5140 ± 250	206 ± 16
350	200 ± 10	236 ± 19	10060 ± 500	208 ± 16
375	209 ± 10	250 ± 20	15170 ± 740	210 ± 17
400	217 ± 11	264 ± 21	20490 ± 1010	213 ± 17
425	227 ± 11	278 ± 22	26050 ± 1280	216 ± 17
450	237 ± 12	291 ± 23	31850 ± 1570	220 ± 17
475	209 ± 10	303 ± 24	37390 ± 1840	224 ± 18
500	184 ± 9	313 ± 25	42310 ± 2080	228 ± 18

1	2	3	4	5
525	188 ± 9	322 ± 26	46990 ± 2320	233 ± 18
550	192 ± 9	331 ± 26	51740 ± 2550	237 ± 19
575	195 ± 10	340 ± 27	56580 ± 2790	241 ± 19
600	200 ± 10	348 ± 28	61520 ± 3030	245 ± 19
625	205 ± 10	356 ± 28	66590 ± 3280	250 ± 20
650	211 ± 10	364 ± 29	71790 ± 3540	254 ± 20
675	217 ± 11	372 ± 29	77130 ± 3800	258 ± 20

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследованы теплоемкости ферритов $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$, $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$. Выявлены λ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II рода для ферритов: $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ (498 К), $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ (448 К). С учетом температур фазовых переходов рассчитаны уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ исследованных соединений. Рассчитаны стандартные энтропии ферритов. На основании опытных данных по $C_p^0(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ вычислены температурные зависимости функций $H^0(T) - H^0(298,15)$, $S^0(T)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$.

References

- 1 *Sergazina S.M., Kasenov B.K. et al.* Synthesis and X-ray study of $\text{ErMe}^1\text{Fe}_2\text{O}_5$ ferrite (Me^1 — Li, Na, K, Cs) // *Journal of Inorganic Chemistry*. — 2010. — Vol. 55. — No. 10. — P. 1702–1705.
- 2 *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. — 456 p.
- 3 *Reznitsky L.A.* Chemical bond and transformations of oxides. — Moscow: Moscow State University publishing house, 1991. — P. 9–11.
- 4 *Kumok V.N.* The problem of matching methods to evaluate the thermodynamic characteristics // In *Sat: Direct and inverse problems in chemical thermodynamics*. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — P. 108–123.

Ж.И.Сағынтаева, Ш.Б.Қасенова, С.Ж.Давренбеков, А.Ж.Әбілдаева,
Б.К.Қасенов, Б.Т.Ермағанбет, С.М.Серғазина

298,15–673 К аралығындағы $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ және $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ термодинамикалық функциялары мен жылусыйымдылығы

Мақалада ферриттердің жылу сыйымдылықтарын калориметрлік зерттеу мен термодинамикалық функцияларының есептеу нәтижелері келтірілген. Тұңғыш рет динамикалық калориметрия әдісімен 298,15–673 К температуралар аралығында $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ және $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ ферриттердің жылу сыйымдылықтары зерттелді. $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II-текті фазалық ауытқуға жататын 498 К ($\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$), 448 К ($\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$) температураларда λ -түрдегі эффектiлер байқалды. Термодинамикалық функциялардың температураға тәуелділіктері есептелді.

Zh.I.Sagintayeva, Sh.B.Kasenova, S.Zh.Davrenbekov, A.Zh.Abildayeva,
B.K.Kasenov, B.T.Yermaganbet, S.M.Sergazina

Thermal capacity and thermodynamic functions $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ and $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ in the interval of 298,15–673 K

The results of calorimetric investigation of heat capacity and calculation of thermodynamic functions are presented in the article. For the first time thermal capacities of $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ and $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ ferrites were investigated by the method of dynamic calorimetry in the interval of temperatures 298,15–673 K. The λ -shaped effects are revealed at 498 and 448 K for $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ and $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$, correspondently on the dependence curve $C_p^0 \sim f(T)$. The temperature dependences of thermodynamic functions are calculated.