

*А.Ж. БЕКТУРГАНОВА¹, Ж.И. САГИНТАЕВА², Ш.Б. КАСЕНОВА²,
Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ², А.А. СЕЙСЕНОВА², Б.К. КАСЕНОВ^{2*},
Н. МЕРХАТУЛЫ¹*

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

^{2*}Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, * kasenov1946@mail.ru

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВОЙНЫХ ХРОМИТОВ $\text{YbM}^1\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^1 - \text{Li, Na}$) В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К

Методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости двойных хромитов $\text{YbM}^1\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^1 - \text{Li, Na}$). Синтез двойных хромитов проведен по керамической технологии из оксидов иттербия (III), хрома (III) и карбонатов щелочноземельных металлов при 800–1200 °С в печи «SNOL» в течение 20 часов. На кривых зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ хромитов выявлены λ -образные пики, относящиеся к фазовым переходам II-рода, что возможно связано с присутствием ионов переходных металлов. На основе экспериментальных данных выведены уравнения температурных зависимостей теплоемкости хромитов. Рассчитаны значения термодинамических функций $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $S^0(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

Ключевые слова: теплоемкость, двойной хромит, термодинамические функции, энтальпия, энтропия

Введение. Хромиты РЗЭ обладают высокой огнеупорностью и хорошей проводимостью электронного типа и пригодны для изготовления нагревательных элементов [1].

Ранее нами были исследованы теплоемкость и термодинамические свойства двойных хромитов гадолиния и диспрозия [2, 3]. Данная работа посвящена калориметрическому исследованию теплоемкости и термодинамических свойств двойных хромитов иттербия, лития и натрия.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Синтез двойных хромитов проводили по керамической технологии из оксидов иттербия (III) квалификации «ос.ч», хрома (III) марки «ч.д.а.» и карбонатов щелочноземельных металлов чистоты на уровне «ч.д.а.», которые подвергались термообработке при 800–1200 °С в печи «SNOL» в течение 20 часов.

Калориметрическое исследование теплоемкости синтезированных двойных хромитов $\text{YbLiCr}_2\text{O}_5$, $\text{YbNaCr}_2\text{O}_5$ проводили на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15–673 К.

Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического c -калориметра с тепломером. Измерительная схема прибора обеспечивает замер уровня температуры от “минус”100 до “плюс”400° С в фиксированных точках через 25° С при помощи встроенного в прибор потенциометра постоянного тока и переключателя. Объемный диапазон не менее $1 \cdot 10^6$ Дж/К·м³. Время, затрачиваемое на измерение во всем интервале температур, с

обработкой экспериментальных данных, составляет не более 2,5 часов. Погрешности измерения на приборе ИТ-С-400 по паспортным данным не превышают 10%.

Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [4, 5]. Для этого было проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле:

$$K_T = C_{\text{обр.м.}} / (\bar{\tau}_{\text{тм}} - \bar{\tau}_T^0), \quad (1)$$

где $C_{\text{ОБР М}}$ – полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль·К); $\bar{\tau}_{\text{ТМ}}$ – среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с; $\bar{\tau}_T^0$ – среднее значение времени запаздывания в экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле:

$$C_{\text{ОБР М}} = C_M \cdot m_{\text{ОБР}}, \quad (2)$$

где C_M – удельная теплоемкость меди (табличное значение), Дж/(моль·К); $m_{\text{ОБР}}$ – масса медного образца, кг.

Значение удельной теплоемкости вещества рассчитано по формуле:

$$C_{\text{уд}} = K_T / m_0 (\tau_T - \tau_T^0), \quad (3)$$

где K_T – тепловая проводимость тепломера; m_0 – масса исследуемого образца; τ_T – время запаздывания температуры на тепломере, τ_T^0 – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Из удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычислили значение мольной теплоемкости. 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 [6]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

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 [6] вычисляли случайную составляющую погрешности:

$$\overset{\circ}{\Delta} = \frac{\delta \cdot t_p}{C} \cdot 100, \quad (5)$$

где $\overset{\circ}{\Delta}$ - 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:

$$\Delta_c = \frac{\bar{C} - C_0}{C_0} \cdot 100, \quad (6)$$

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:

$$\Delta = \Delta_c + \overset{\circ}{\Delta}. \quad (7)$$

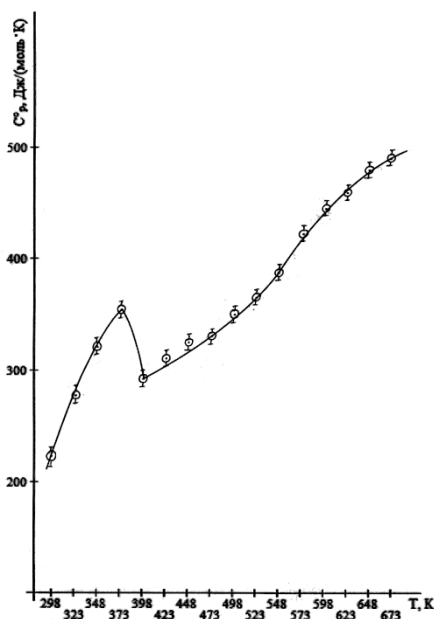
Согласно теории ошибок, если случайная погрешность существенно больше суммы систематической ошибки погрешности шкалы прибора, то точность измерений прибора будет определяться случайной ошибкой, т. е. вместо предельной погрешности используется случайная погрешность.

Для рассматриваемых интервалов температур при определении погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величину средней случайной погрешности. Ниже в таблице 1 и на рисунке приведены результаты исследований.

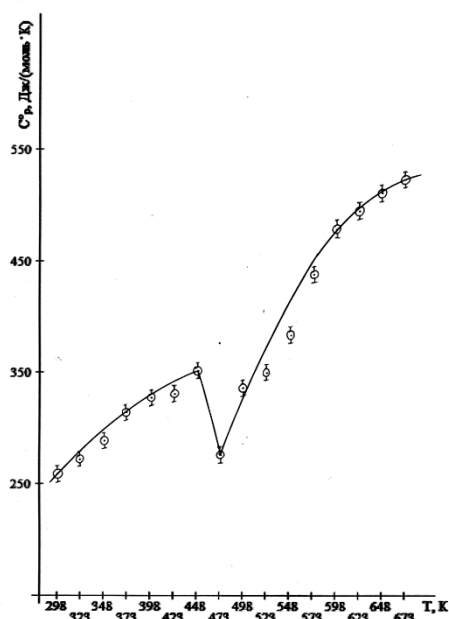
Таблица 1 - Экспериментальные значения теплоемкостей двойных хромитов $[C_p \pm \overset{\circ}{\Delta}]$, Дж/(г·К); $C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$, Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p \overset{\circ}{\pm} \overset{\circ}{\Delta}$	T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p \overset{\circ}{\pm} \overset{\circ}{\Delta}$
YbLiCr ₂ O ₅			YbNaCr ₂ O ₅		
298.15	0,6108±0,0194	222±20	298.15	0,6809±0,0217	259±17
323	0,7567±0,0195	275±20	323	0,7120±0,0090	271±18
348	0,8765±0,0219	319±22	348	0,7570±0,0144	288±19
373	0,9663±0,0166	352±17	373	0,8242±0,0145	313±20
398	0,7982±0,0198	291±20	398	0,8559±0,0145	325±21
423	0,8496±0,0135	309±14	423	0,8653±0,0199	329±21
448	0,8817±0,0212	323±22	448	0,9234±0,0260	351±23
473	0,9027±0,0252	329±26	473	0,7240±0,0187	275±18
498	0,9569±0,0224	348±23	498	0,8839±0,0173	336±22
523	0,9991±0,0189	364±19	523	0,9183±0,0247	349±23
548	1,0596±0,0197	386±20	548	1,0067±0,0226	383±25

573	$1,1542 \pm 0,0222$	420 ± 22	573	$1,1486 \pm 0,0256$	436 ± 28
598	$1,2137 \pm 0,0276$	442 ± 28	598	$1,2516 \pm 0,0288$	476 ± 31
623	$1,2519 \pm 0,0198$	456 ± 20	623	$1,2955 \pm 0,0298$	492 ± 32
648	$1,3129 \pm 0,0287$	478 ± 29	648	$1,3380 \pm 0,0357$	508 ± 33
673	$1,3402 \pm 0,0266$	448 ± 27	673	$1,3707 \pm 0,0482$	521 ± 34



YbLiCr₂O₅



YbNaCr₂O₅

Рисунок - Температурная зависимость теплоемкости YbM^ICr₂O₅ (M^I – Li, Na)

Результаты исследований показали, что на зависимостях $C_p^o \sim f(T)$ для YbLiCr₂O₅ (373 K), YbNaCr₂O₅ (443 K) имеются λ -образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II-рода. (рисунок и таблица 1)

Эти переходы, возможно, связаны с катионными перераспределениями, вызванными изменениями коэффициентов термического расширения, эффектами Шоттки и другими причинами, характерными для фазовых переходов II-рода. Из литературных данных [7] известно, что соединения с парамагнитными ионами переходных металлов (особенно 4f-элементов) претерпевают аномалии теплоемкости, обусловленные электронными переходами (эффектами Шоттки).

С учетом выявленных температур фазового перехода рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^o \sim f(T)$, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Уравнения температурной зависимости теплоемкости двойных хромитов

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
YbLiCr ₂ O ₅	690,95±42,35	-218,34±13,38	-358,4±21,97	298-373
	1264,81±77,53	-2448,04±150,06	-	373-398
	81,45±4,99	624,32±38,27	-62,44±3,83	398-673
YbNaCr ₂ O ₅	28,544±185,54	697,44±45,33	19,87±1,29	298-448
	1708,33±111,04	-3029,98±196,95	-	448-473
	982,09±63,83	-254,88±16,57	-1311,96±85,28	473-673

Из-за технических возможностей калориметра ИТ - С- 400, которые не позволяют вычислить $S^\circ(298,15)$ исследуемых соединений, их оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [7]. Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетных значений по стандартным значениям энтропии вычислили температурные зависимости термодинамических функций, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Температурные зависимости термодинамических функций [$C_p(T)$, $S(T)$, $\Phi^{xy}(T)$, Дж/(моль·К); $H(T)-H(T, 298,15)$, Дж/моль]

T, K	$C_p(T)$	$S(T)$	$H(T)-H(T, 298,15)$	$\Phi^{xy}(T)$
YbLiCr ₂ O ₅				
298,15	222±14	178±5	-	178±5
300	227±14	179±16	450±28	178±16
325	281±17	200±18	6830±420	178±16
350	322±20	222±20	14380±880	181±17
375	354±22	245±22	22850±1460	184±17
400	386±18	266±24	30760±1880	189±17
425	312±20	284±26	38310±2350	194±18
450	332±20	302±28	46360±2840	199±18
475	350±21	321±29	54890±3360	205±19
500	389±23	339±31	63870±3910	211±19
525	387±24	358±33	73310±4490	218±20
550	404±25	376±34	83200±5100	225±21
575	422±26	394±36	93520±5730	232±21
600	439±27	413±38	104270±6390	239±22
625	456±28	431±39	115450±7080	246±22
650	472±29	449±41	127060±7790	254±23
675	489±30	468±43	139080±8520	262±24
YbNaCr ₂ O ₅				
298,15	259±17	198±6	-	198±6
300	260±17	199±19	520±30	198±19

325	274±18	221±21	7190±470	199±19
350	289±19	242±23	14230±920	201±19
375	304±20	262±25	21640±1410	204±19
400	320±21	282±27	29440±1910	209±20
425	336±22	302±29	±376402450	214±20
450	352±23	322±31	46240±3010	219±20
475	269±17	366±35	65490±4250	228±22
500	330±21	406±39	84010±5460	238±23
525	372±24	423±40	92800±6030	246±23
550	408±27	441±42	102570±6670	255±24
575	439±29	460±44	113160±7360	263±25
600	465±30	479±46	124470±8090	272±26
625	487±32	499±47	136370±8860	281±27
650	506±33	518±49	148790±9670	289±27
675	522±34	538±51	161640±10510	298±28

Выводы. Таким образом, впервые в интервале температур 298,15–673К экспериментально определены изобарные теплоемкости хромитов $\text{YbM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ (M^{I} – Li, Na). Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. Из опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ были вычислены температурные зависимости термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$ – $H^0(298,15)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$.

Работа выполняется по Гранту МОН РК (Договор №1991 от 05.10.2012 г.).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Третьяков Ю. Д., Брылев О. А. Новые поколения неорганических функциональных материалов //Журнал Российского хим. общества им. Д. И. Менделеева. – 2000. – Т. 45. № 4. – С. 10-16.
- 2 Касенов Б.К., Туматаева Б.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Мустафин Е.С. Акубаева М.А., Давренбеков С.Ж. Теплоемкость и термодинамические функции $\text{DyMeCr}_2\text{O}_5$ (Me-Li, Na, K, Cs) в интервале 298,15-673 К // Комплексное использование минерального сырья. – 2006. – № 4. – С. 79-87.
- 3 Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства хромитов $\text{GdMeCr}_2\text{O}_5$ (Me- Na, K, Cs) // Неорган. материалы. РАН. – 2006. – Т. 42. № 1. – С.70-76.
- 4 Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. - 256 с.
- 5 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. - 48 с.
- 6 Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.- 221 с.
- 7 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики: Сборник трудов. Новосибирск: Наука, 1987. - С. 108-123.

Түйіндеме

298,15 – 673 К аралығында динамикалық калориметрия әдісімен $\text{YbM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$) қос хромиттерінің жылу сыйымдықтарының температураға тәуелділігі зерттелді. Тәжірибе барысында қосылыстардың меншікті және мольдік жылу сыйымдылықтары өлшеніп, нәтижелері бойынша жылу сыйымдылықтың температураға тәуелділік қисықтары салынды. $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II – текті фазалық ауысуға жататын λ – сияқты шыңдар байқалды. Тәжірибелік нәтижелер негізінде хромиттер жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділік теңдеулері қорытылды. Иондық инкременттер әдісі бойынша зерттеліп отырған хромиттердің стандарттық энтропиялары есептелінді. $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ және $\Phi^{\text{xx}}(T)$ термодинамикалық функцияларының мәндері анықталынды.

Түйін сөздер: жылу сыйымдылық, қос хромит, келтірілген термодинамикалық потенциал

Summary

Temperature dependences of heat capacity of double chromite $\text{YbM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$) were investigated by method of dynamic calorimetry in the range 298.15– 673 K. Synthesis of double chromites was carried out according to ceramic technology from oxides of ytterbium (III) and chromium (III) with using carbonate of alkaline earth metals at temperatures from 800 up to 1200°C in «SNOL» furnace during 20 hours. On the chromites dependences $C_p \sim f(T)$ curves λ -shaped peaks related to phase transitions of II – type were found, this is possibly associated with presence of transition metals ions. Equations of temperature dependences for the chromites' heat capacity were derived on the basis of experimental data. Values of thermodynamic functions $C^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ and $\Phi^{\text{xx}}(T)$ were calculated.

Keywords: heat capacity, double chromite, thermodynamic functions, enthalpy, entropy

Поступила 22. 02. 2013.

УДК 669.168

**Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2013.**

*Т.Б. ТОЙМАНКУЛОВ, А.А. АКБЕРДИН**

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда
*akberdin.38@mail.ru

ДИАГРАММА ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Fe - Si - B В АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЫРАЖЕНИЯХ

Рассмотрены результаты расчётно-оценочных исследований по построению и анализу диаграммы фазового состава тройной системы Fe-Si-B. В тройной системе вторичными фазами являются силициды (FeSi_2 , FeSi , Fe_3Si_3 , Fe_2Si , Fe_3Si), бориды железа (Fe_2B , FeB) и силициды бора (SiB_4 , SiB_6). С использованием метода минимизации энергии Гиббса найдены сосуществующие в системе фазы. Триангуляция выявила в ней 8 элементарных треугольников сосуществующих фаз. При учете только стабильных (конгруэнтно плавящихся) фаз таких треугольников оказывается пять. Дано графическое изображение полученной диаграммы фазового состава системы Fe-Si-B в виде элементарных треугольников сосуществующих фаз. Для удобства численных расчетов образующихся вторичных фаз дано математическое описа -