

УДК 536.63

High-Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Oxide Compounds of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Liubov T. Denisova*,
Liubov G. Chumilina, Nikolai A. Babitskiy,
Vladimir P. Zhereb and Viktor M. Denisov
Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Received 09.01.2015, received in revised form 11.02.2015, accepted 28.02.2015

The high temperature heat capacity of $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ (336-1073K) and $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ (394-1121 K) has been investigated using differential scanning calorimetry. The experimental heat capacities were used to calculate the thermodynamic functions of this compounds (enthalpy change and entropy change).

Keywords: bismuth oxide, phosphorus oxide, heat capacity, thermodynamic properties.

Теплоемкость и термодинамические свойства оксидных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина,
Н.А. Бабицкий, В.П. Жереб, В.М. Денисов
Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена молярная теплоемкость $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ (336-1073K) и $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ (394-1121K). Величины термодинамических функций (изменения энтальпии и энтропии) рассчитаны по сглаженным значениям теплоемкости.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид фосфора, теплоемкость, термодинамические свойства.

Введение

Поиск и создание новых функциональных материалов, обладающих ценными для практических приложений свойствами, – одна из актуальных задач современного материаловедения. Особое место среди таких материалов занимают кристаллы и стекла на основе Bi_2O_3 [1-3]. Несмотря на такое внимание к подобным соединениям, некоторые из них еще недостаточно исследованы. К ним относятся оксидные соединения системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. О сложности их получения могут свидетельствовать разные варианты фазовых отношений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, которые различаются как по составу образующихся соединений, так и по их количеству [1, 4-8]. В то же время для оптимизации условий получения соединений необходимо термодинамическое изучение фаз, которое возможно лишь при наличии сведений об их термодинамических свойствах. Такие данные для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ и $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ и определение по этим данным их термодинамических свойств.

Экспериментальная часть

Сложность получения оксидных соединений $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ связана с тем, что многие из них плавятся инконгруэнтно и могут быть получены либо твердофазным синтезом, либо из раствора-расплава. Соединение $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ получено из Bi_2O_3 (ос.ч) и BiPO_4 (х.ч) методом твердофазного синтеза подобно [4] (температура 1020 К, время отжига – 320 ч, два промежуточных перетирания). Контроль полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа (X'Pert Pro фирмы «PANalytical», Нидерланды; излучение CuK_α). Отметим, что на дифрактограммах присутствовали только рефлексы, отвечающие соединению $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ (рис. 1). Параметр решетки $a = 10.15117(6)$ Å, что близко к данным [1], где $a = 10.1691$ Å.

Монокристаллы $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ выращены из раствора-расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4\text{-BPO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ намораживанием на платиновую проволочку с последующим выделением в процессе роста монокристаллического образца. Параметры структуры выращенного монокристалла хорошо совпали с результатами, приведенными в работе [9].

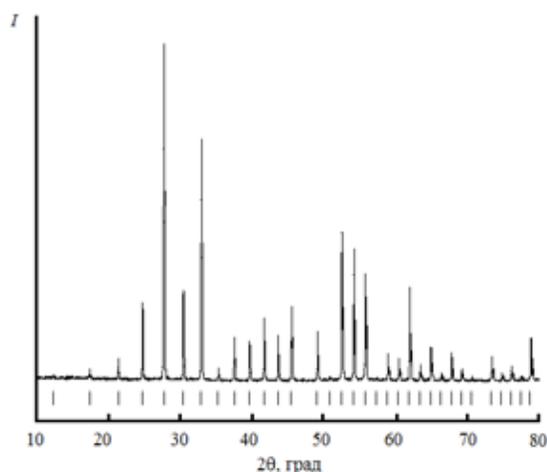


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ при комнатной температуре

Измерение молярной теплоемкости поликристаллического $\text{Vi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ и монокристалла $\text{Vi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH) с использованием специальных держателей для измерения теплоемкости. Методика измерений C_p подобна описанной ранее [10,11]. Исследованные интервалы температур выбраны экспериментально на основе дифференциального термического анализа (STA 449 C). Экспериментальные результаты обрабатывались с применением пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12.

Получение соединений $\text{Vi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ и $\text{Vi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ и измерение их высокотемпературной теплоемкости проводили в платиновых тиглях.

Обсуждение результатов

На рис. 2 (кривая 1) приведены данные по влиянию температуры на молярную теплоемкость $\text{Vi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$.

Видно, что при росте температуры от 336 до 1073 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. Полученные значения C_p в исследованном интервале температур могут быть описаны уравнением Майера – Келли [12]

$$C_p = a + bT + cT^{-2} = 1562.2 + 173.0 \cdot 10^{-3} T - 209.0 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (1) равен 0.9988.

С использованием соотношения (1) по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны термодинамические функции (изменение энтальпии $H^0(T) - H^0(336 \text{ К})$ и энтропии $S^0(T) - S^0(336 \text{ К})$). Полученные данные приведены в табл. 1.

Из этой таблицы следует, что при температурах выше 800 К теплоемкость превышает классический предел Дюлонга – Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице $\text{Vi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ ($s = 67$).

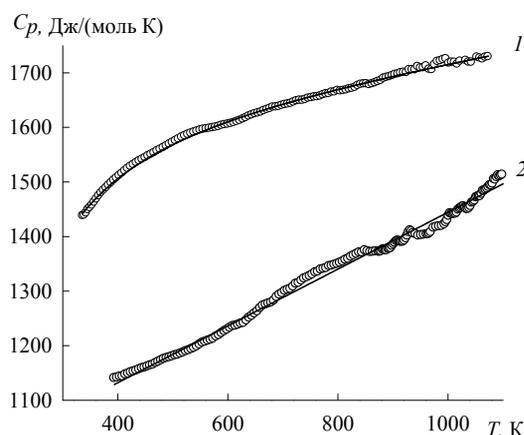


Рис. 2. Зависимость теплоемкости $\text{Vi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ (1) и $\text{Vi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ (2) от температуры: точки – экспериментальные данные; линия – аппроксимирующая кривая

Таблица 1. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним термодинамические функции $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$

T, K	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(336 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^0(T) - S^0(336 \text{ K}),$ Дж/(моль К)
336	1442	-	-
350	1459	20.31	59.23
400	1506	94.50	257.3
450	1541	170.7	436.8
500	1568	248.5	600.6
550	1591	327.5	751.2
600	1610	407.5	890.4
650	1627	488.4	1020
700	1642	570.2	1141
750	1656	652.7	1255
800	1669	735.8	1362
850	1681	819.6	1464
900	1693	903.9	1560
950	1704	988.9	1652
1000	1715	1074	1740
1050	1726	1160	1824

Считая в первом приближении, что C_p и C_v для $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ близки, а также используя найденное нами значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D = 585 \text{ K}$ (определено по экспериментальным значениям теплоемкости для минимальных температур эксперимента) и таблицы функций Дебая (Θ_D / T) [13], мы рассчитали C_p . Установлено, что после $T = 600 \text{ K}$ появляется разница между экспериментальными и рассчитанными значениями C_p . Причем с ростом температуры это различие увеличивается и при $T = 1000 \text{ K}$ составляет 4,2 %. Это можно связать с тем, что значения Θ_D , найденные для одного и того же вещества из экспериментальных данных при разных температурах, часто оказываются различными, то есть Θ_D является функцией температуры [13].

Влияние температуры на теплоемкость $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ в интервале температур 394-1121 К (рис. 2, кривая 2) хорошо описывается уравнением

$$C_p = 923.76 + 52.07 \cdot 10^{-2} T, \quad (2)$$

которое лучше, чем уравнение Майера–Келли, передает зависимость $C_p = f(T)$. Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен $r = 0.9958$.

С использованием уравнения (2) рассчитаны $H^0(T) - H^0(394 \text{ K})$ и $S^0(T) - S^0(394 \text{ K})$. Полученные данные представлены в табл. 2. Можно отметить, что и для соединения $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ теория Дебая не описывает экспериментальные значения теплоемкости в зависимости от температуры. Это можно связать с тем, что теория Дебая плохо применима для многоатомных соединений [13].

Выводы

Исследовано влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ (336-1073 К) и $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ (394-1121 К). Установлено, что теория Дебая не описывает экспериментальные значе-

Таблица 2. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним термодинамические функции $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$

T, K	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(394 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^0(T) - S^0(394 \text{ K}),$ Дж/(моль К)
394	1129	-	-
400	1132	6.78	17.09
450	1158	64.04	151.9
500	1184	122.6	275.3
550	1210	182.4	389.4
600	1236	243.6	495.8
650	1262	306.1	595.8
700	1288	369.8	690.2
750	1314	434.9	780.0
800	1340	501.3	865.7
850	1366	568.9	947.7
900	1392	637.9	1026
950	1418	708.2	1103
1000	1444	779.7	1176
1050	1470	852.6	1247
1100	1497	926.8	1316

ния теплоемкости во всем исследованном интервале температур. Рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России Сибирскому федеральному университету.

Список литературы

1. Ю.Ф. Каргин, В.И. Бурлаков, А.А. Марьин и др. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с. [Kargin Y.F., Burkov V.I., Maryin A.A. et al. Crystals $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$ with a structure of sillenite. Synthesis, structure, properties. Moscow, IONKh. 2004. 316 p. (In Russ.)]
2. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 526 с. [Denisov V.M., Belousova N.V., Moiseev G.K. et al. Materials bismuth-containing: structure and physicochemical properties. Ekaterinburg. UrO RAN. 2000. 526 p. (In Russ.)]
3. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: СО РАН, 2001. 360 с. [Yuhin Yu.M., Mihailov Yu.I. Chemistry of bismuth-containing compounds and materials. Novosibirsk: SO RAN, 2001. 360 p. (In Russ.)].
4. Волков В.В., Жереб Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ // ЖНХ. 1983. Т. 28. № 4. С. 1002 – 1005. [Volkov V.V., Zhereb V.P., Kargin Yu.F. et al. System of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ // Zhurnal neorganicheskoi khimii. 1983. V. 28. № 4. С. 1002 – 1005. (In Russ.)]
5. Воеводский В.Ю., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ в области концентраций 50 – 85 мол. % P_2O_5 // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 5. С. 800 – 802 [Voevodskii V.Yu., Kargin

Yu.F., Skorikov V.M. System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ in composition range 50-85 mol % P_2O_5 // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1997. V. 42. № 5. P. 715-717].

6. Жереб В.П., Каргин В.П., Жереб Л.А. и др. Стабильные и метастабильные равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$ // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 8. С. 999 – 1002 [Zhereb V.P., Kargin Yu.F., Zhereb L.A. et al. Stable and metastable phase equilibria in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$ system // Inorganic Materials. 2003. V. 39. № 8. P. 859-862].

7. Wignacourt J.P., Drache M., Conflant P. et al. New phases in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$ system. 1. Description of phase diagram // J. Chim. Phys. 1991. V. 88. P. 1933 – 1938.

8. Wignacourt J.P., Drache M., Conflant P. et al. New phases in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$ system. 2. Structure and electrical properties of sillenite type solid solution // J. Chim. Phys. 1991. V. 88. P. 1939 – 1949.

9. Mauvy F., Launay J.C., Darriet J. Synthesis, crystal structures and ionic conductivities of $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ and $\text{Bi}_5\text{V}_4\text{O}_{85}$. Two members of the series $\text{Bi}_{18-4m}\text{M}_{4m}\text{O}_{27+4m}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{V}$) related to the fluorite-type structure // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 2015 – 2023.

10. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Саблина К.А. и др. Высокотемпературная теплоемкость $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ // ДАН. 2013. Т. 450. № 4. С. 406 – 407. [Denisov V.M., Denisova L.T., Sablina K.A. and el. High-temperature specific heat of $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ // Doklady Physics. 2013. V. 58. № 6. P. 217 – 218].

11. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др. Высокотемпературная теплоемкость $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 5. С. 522 – 524. [Denisova L.T., Kargin Yu.F., Chumilina L.G. and el. High-temperature heat capacity of $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ // Inorganic Materials. 2014. V. 50. № 5. P. 482 – 484].

12. Maier, Chas G., and K. K. Kelley. An equation for the representation of high-temperature heat content data // Journal of the American chemical society 1932. V.54. №8 P. 3243-3246.

13. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев В.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. II. 434 с. [Skuratov, S.M., Kolesov, V.P., and Vorob'ev, V.F. Termokhimiya (Thermochemistry). Moscow: Mosk. Gos. Univ., 1966, part 2. 434 p.]