

УДК 536.63

Теплоемкость оксидных соединений систем оксид бария – оксид железа и оксид кальция – оксид висмута

Л.Т. Денисова*,
Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов
Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 14.06.2013, received in revised form 25.07.2013, accepted 12.08.2013

Приведены данные по теплоемкости оксидных соединений, образующихся в системах BaO – Fe₂O₃ и CaO – Bi₂O₃. Отмечено наличие связи между удельной теплоемкостью оксидных соединений и их составом.

Ключевые слова: теплоемкость, оксидные соединения, термодинамические свойства.

Введение

Исследование термодинамических свойств оксидных соединений на основе Fe₂O₃ и Bi₂O₃ имеет прикладное значение в связи с их физико-химическими свойствами [1–8]. Несмотря на такое внимание к подобным системам, данные о количестве фаз и их составах в системах BaO – Fe₂O₃ [4, 9] и CaO – Bi₂O₃ [8, 10, 11] различаются между собой. Известно, что термодинамика играет важную роль в понимании процессов получения индивидуальных фаз определенного состава. Однако термодинамическое изучение возможностей синтеза различных соединений реально лишь при наличии баз термодинамических данных, которые очень часто отсутствуют. Поэтому изучение теплоемкости оксидных соединений представляет как научный, так и практический интерес.

Результаты и их обсуждение

Измерения теплоемкости C_p проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH) на монокристаллах BaFe₁₂O₁₉, выращенных из раствора – расплава. Поскольку выращенные монокристаллы по своим размерам не соответствовали требованиям использованного прибора, то из них готовили таблетки диаметром 6,0 мм и высотой ~ 2 мм. Методика измерений C_p подобна описанной ранее [12].

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

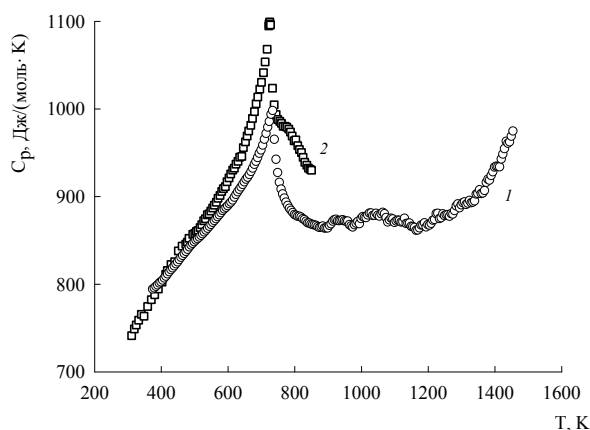


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: 1 – наши данные, 2 – [4]

Видно, что на зависимости $C_p = f(T)$ имеется четко выраженный экстремум при $T = 734$ К. Непрерывное изменение C_p в этой области свидетельствует о переходе второго рода [13, 14]. Здесь же для сравнения приведены и результаты работы [4]. Можно отметить, что для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при $T \geq 500$ К величины C_p , полученные нами, имеют несколько меньшие значения по сравнению с данными [4]. В то же время вид зависимости $C_p = f(T)$ в обоих случаях подобен.

В работе [15] показана связь между удельной теплоемкостью C_p^0 и составом систем $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$. Отмечено, что установленные значения для этих систем отличаются от таковых, полученных комбинированием теплоемкостей бинарных оксидов в соответствующих пропорциях. При расчете термодинамических свойств различных оксидных соединений (особенно многокомпонентных) исходят из именно аддитивного вклада составляющих (например метод Неймана – Коппа [16–18]).

На рисунке 2 приведены такие данные для системы $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Можно видеть, что и для этой системы наблюдается определенная корреляция для $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFeO_4 и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ между значениями C_p^0 и составом образующихся оксидных соединений. Значения C_p^0 закономерно увеличиваются для системы $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ по мере роста содержания Fe_2O_3 . Зависимость $C_p^0 = f(C_{\text{Fe}_2\text{O}_3})$, хотя и близка к аддитивной, но все же отличается от нее. Это может свидетельствовать о том, что в ряде случаев при оценке значений C_p^0 аддитивным методом может быть допущена некоторая ошибка, которая скажется на рассчитанных значениях термодинамических величин по этим данным.

Сказанное иллюстрирует рис. 3, на котором приведены подобные данные для системы $\text{CaO} - \text{Vi}_2\text{O}_3$. Она выбрана в качестве примера потому, что на равновесной диаграмме состояния $\text{CaO} - \text{Vi}_2\text{O}_3$ имеется много химических соединений ($\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, $\text{Vi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$, Vi_2CaO_4 и $\text{Vi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$), для которых есть данные по теплоемкости [19]. Видно, что в этом случае отклонения экспериментальных значений C_p^0 от аддитивных достигают достаточно больших величин.

Наличие зависимостей C_p^0 от состава для различных оксидных соединений, подобных изображенным на рис. 2 и 3, позволяет более точно прогнозировать значения удельной теплоемкости тех соединений, для которых подобные сведения по каким-либо причинам отсутствуют.

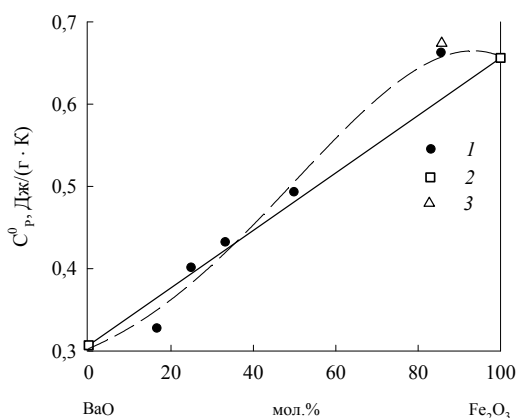


Рис. 2. Влияние состава системы BaO – Fe₂O₃ на удельную теплоемкость: 1 – [4], 2 – [17], 3 – наши данные

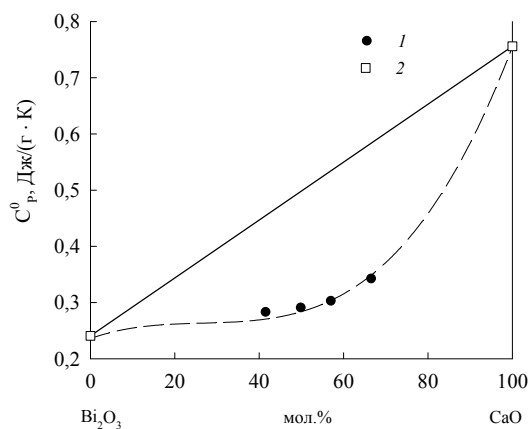


Рис. 3. Влияние состава системы Bi₂O₃ – CaO на удельную теплоемкость: 1 – [19], 2 – [17]

Научное исследование выполнено Сибирским федеральным университетом в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на оказание услуг (выполнение работ).

Список литературы

1. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 526 с.
2. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др. Оксидные соединения системы оксид висмута (III) – оксид железа (III). I. Получения и фазовые равновесия // Журнал СФУ. Химия. 2012. Т. 5. № 2. С. 146 – 167.
3. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Денисова Л.Т. и др. Оксидные соединения системы оксид висмута (III) – оксид железа (III). Часть II. Расплавы и термодинамические свойства // Журнал СФУ. Химия. 2012. Т. 5. № 3. С. 261 – 273.
4. Rakshit S.K., Parida S.C., Dash Smruti et al. Heat capacities of some ternary oxides in the system Ba – Fe – O using differential scanning calorimetry // J. Alloys Comp. 2007. V. 438. P. 279 – 284.
5. Chaudhury Satyajeet, Rakshit S.K., Parida S.C. et al. Studies on structural and thermo-chemical behavior of MFe₁₂O₁₉(s) (M = Sr, Ba and Pb) prepared by citrate-nitrate gel combustion method // J. Alloys Comp. 2008. V. 455. P. 25 – 30.
6. Tsang Chi-Fo, Meen James K., Elthon Don. Phase equilibria of the bismuth oxide – calcium oxide – copper oxide system in oxygen 1 atm // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 6. P. 1501 – 1507.
7. Shimpo Ryokichi, Nakamura Yasushi. Thermodynamic study of the Bi – Ca – O system // Metal. Mater. Trans. B. 1994. V. 25 B. P. 97 – 101.
8. Jacob K.T., Jayadevan K.P. Combined use of oxide and fluoride solid electrolytes for the measurement of Gibbs energy of formation of ternary oxides: system Bi – Ca – O // Materials Transactions, JIM. 1997. V. 38. № 5. P. 427 – 436.
9. Nowosielski R., Babilas R., Dercz G. et al. Structure and properties of barium ferrite powders prepared by milling and annealing // Arch. Mater. Sci. Eng. 2007. V. 28. № 12. P. 735 – 742.

10. Boehnke U.-C., Heltman P., Krötzsch M. et al. Some details of ternary system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CuO}$ // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 111 – 116.
11. Conflant P., Boivin J.-C., Thomas D. Le diagramme des phases solides du systeme $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. № 2. P. 133 – 140.
12. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др. Теплофизические свойства $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // ФТТ. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274 – 1277.
13. Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
14. Гусев АИ. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 856 с.
15. Денисов В.М., Иртюго Л.А., Денисова Л.Т. Высокотемпературная теплоемкость оксидов систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ // ФТТ. 2011. Т. 53. № 10. С. 2069 – 2071.
16. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА, OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
17. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidybský D. et al. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides // Thermochim. Acta. 2003. V. 295. P. 27 – 46.
18. Leitner J., Voňka P., Sedmidybský D. et al. Application of Neumann – Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7 – 13.
19. Abrman P., Sedmidubský D., Strejc A. et al. Heat capacity of mixed oxides in the $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ system // Thermochim. Acta. 2002. V. 381. P. 1 – 7.

High-Temperature Heat Capacity of Oxide Compounds of Barium Oxide – Iron Oxide and Calcium Oxide-Bismuth Oxide Systems

**Liubov T. Denisova,
Liubov G. Chumilina and Viktor M. Denisov**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Data on heat capacity of oxide compounds formed in the $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ systems are presented. An availability of a relationship between the specific heat of the oxide compounds and their composition are noted.

Keywords: heat capacity, oxide compounds, thermodynamic properties.
