

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Ткач О. В.

Научный руководитель – профессор, д.х.н. Денисов В.М.

Сибирский федеральный университет

В наше время трудно назвать какую-либо отрасль техники, в которой в той или иной форме не применялись бы магнитные материалы. Развитие радио и электротехники, ядерной и космической техники требует магнитных материалов с совершенно новыми свойствами. Поэтому интенсивно ведутся синтез и исследования магнитоупорядоченных веществ, на базе которых создаются новые, более совершенные магнитные материалы. Одними из перспективных магнитных материалов являются ферриты. Большинство ферритов являются ферримагнетиками и сочетают ферромагнитные и полупроводниковые или диэлектрические свойства, благодаря чему они получили широкое применение как магнитные материалы. Для того чтобы использовать технологический потенциал этих материалов, необходимо исследовать некоторые термодинамические свойства и теплоемкость кристаллических фаз.

Данная работа посвящена определению термодинамических свойств соединений на основе Fe_2O_3 , а именно измерению температурных зависимостей теплоемкости соединений BiFeO_3 , GaFeO_3 , $\text{BaFe}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{BaSc}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}$ и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур от предельно низких до высоких необходимо для определения термодинамических свойств веществ. Теплоемкость трудоемка в определении и с практической точки зрения важна для расчетов энергетических балансов процессов в химических реакторах и других аппаратах химического производства. Так же данные о температурных зависимостях теплоемкости изучаемых соединений важны для анализа свойств и особенностей их измерений с температурой, для интерпретации их сегнетоэлектрических свойств и для выяснения природы наблюдаемых в них аномальных изменений.

Исследуемые образцы в виде монокристаллов, полученных раствор-расплавным методом, были предоставлены институтом физики им. Л. В. Киренского СО РАН.

Измерение удельной теплоемкости проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449C Jupiter. Эксперименты проводили при скорости нагрева 20 К/мин в потоке аргона со скоростью подачи газа 25 мл/мин. В качестве вещества сравнения использовали сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рисунках 1 и 2, в качестве примера, представлены температурные зависимости теплоемкости соединений GaFeO_3 и $\text{BaFe}_{11}\text{O}_{19}$. На температурной зависимости теплоемкости для $\text{BaFe}_{11}\text{O}_{19}$ имеется значительный скачок теплоемкости соответствующий переходу ферримагнетик – парамагнетик при температуре Кюри для данного соединения равной 723 К. Подобные зависимости $C_p=f(T)$ со скачками теплоемкости при температурах Кюри, соответствующих каждому соединению, получены для всех изученных соединений кроме GaFeO_3 . Для GaFeO_3 температура Нееля равна 225 К, и ее значение ниже исследуемого диапазона температур.

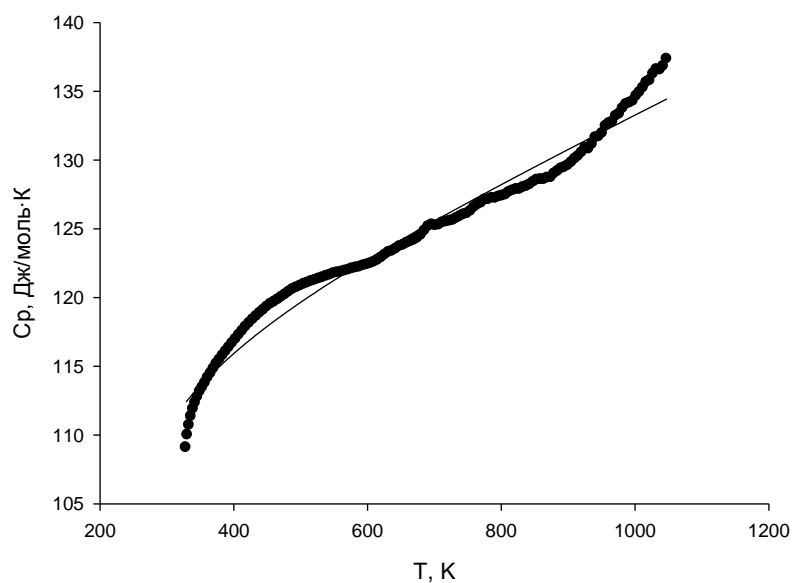


Рисунок 1 –Зависимость теплоемкости GaFeO₃ от температуры

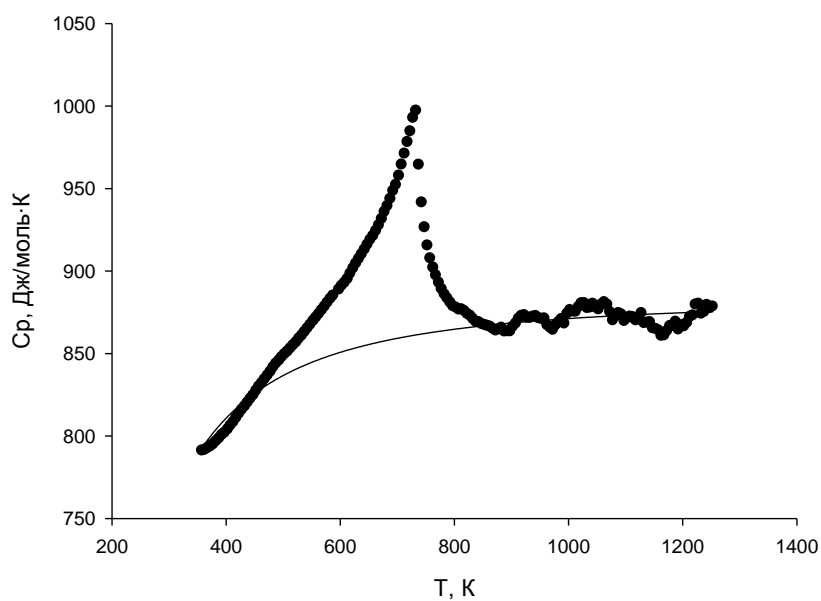


Рисунок 2 –Зависимость теплоемкости BaFe₁₁O₁₉ от температуры

Температурная зависимость теплоемкости для исследуемых соединений в области ниже температур плавления представлена в аналитическом виде уравнениями (1-5), без учета скачка теплоемкости, соответствующего фазовому переходу ферримагнетик – парамагнетик:

$$C_p(\text{BiFeO}_3) = 123,41 + 19,90 \cdot 10^{-3} T - 4,56 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (98-966\text{K}) \quad (1)$$

$$C_p(\text{GaFeO}_3) = 110,30 + 23,6 \cdot 10^{-3} T - 6,09 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (98-1045\text{K}) \quad (2)$$

$$C_p(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = 882,59 + 0,1 \cdot 10^{-3}T + 114,93 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (98 - 1250\text{K}) \quad (3)$$

$$C_p(\text{BaSc}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}) = 870,84 + 0,1 \cdot 10^{-3}T + 96,19 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (98 - 1040\text{K}) \quad (4)$$

$$C_p(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}) = 603,70 + 0,1 \cdot 10^{-3}T + 77,12 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (98 - 995\text{K}) \quad (5)$$

На рисунках 1 и 2 значения, рассчитанные соответственно по уравнениям (2) и (3) приведены в виде линий.

По уравнениям (1 – 5) рассчитаны стандартные значения теплоемкости кристаллов:

$$C_p^0(\text{BiFeO}_3) = 134,47 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$C_p^0(\text{GaFeO}_3) = 124,19 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$C_p^0(\text{BaFe}_{11}\text{O}_{19}) = 1012,04 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$C_p^0(\text{BaSc}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}) = 979,19 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$C_p^0(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}) = 692,30 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

Из полученных значений C_p^0 следует, что значение теплоемкости тел больше, чем больше суммарное число атомов в молекуле соединения.

Рассчитаны изменения некоторых термодинамических функций для исследуемых соединений. Результаты представлены в таблице.

Таблица – Термодинамические функции, рассчитанные на основе экспериментальных данных для соединений BiFeO_3 , GaFeO_3 , $\text{BaFe}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{BaSc}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}$ и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Вещества	$H_T - H_{298}$, кДж/моль	$S_T - S_{298}$, Дж/моль·К	T, К
BiFeO_3	0,2	0,8	300
	27,1	66,2	500
	54,4	111,2	700
GaFeO_3	0,2	0,7	300
	25,1	59,6	500
	50,2	100,8	700
$\text{BaFe}_{11}\text{O}_{19}$	2,1	5,1	300
	188,9	415,1	500
	257,5	700,7	700
$\text{BaSc}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}$	1,9	5,1	300
	188,9	415,7	500
	368,6	699,3	700
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,3	3,4	300
	132,8	285,61	500
	258,7	285,6	700

Методом ДСК измерено значение теплоемкости соединений BiFeO_3 , GaFeO_3 , $\text{BaFe}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{BaSc}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}$ и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, определены коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости и рассчитаны изменения энтальпии, энтропии для исследуемых соединений.