

УДК 541.11:546.65

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТРОПИЯ $\text{LnCrO}_3$

Супоницкий Ю.Л., Ляшенко С.Е.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, e-mail: SvetlanaLiashenko@yandex.ru*

**В данной работе исследовались термодинамические свойства триоксохроматов(+3) редкоземельных элементов (РЗЭ). Были применены некоторые расчетные методы для расширения знаний по термодинамике триоксохроматов(+3) РЗЭ. Систематизированы собственные и литературные значения термодинамических величин для триоксохроматов(+3) состава  $\text{LnCrO}_3$ . На основании одного из методов сравнительного расчета получена линейная взаимосвязь между температурной зависимостью теплоёмкости триоксохромата(+3) иттрия и температурными зависимостями теплоёмкостей триоксохроматов(+3) La, Ce, Nd, Gd, Dy, Ho и Yb, а для триоксохроматов(+3) La, Ce, Nd и Gd, кроме того, справочные данные расширены до 1800 К. Расчетными методами температурные зависимости теплоёмкости расширены до 2000К. С помощью эмпирических соотношений оценена  $\Delta S_{f,298}^\circ$  триоксохроматов(+3) ряда РЗЭ и рассчитана стандартная энергия Гиббса образования искоемых соединений.**

Ключевые слова: редкоземельные элементы, триоксохроматы(+3) РЗЭ, триоксохромат(+3) иттрия, теплоемкость, расчетные методы, энергия Гиббса, энтропия.

## SPECIFIC HEAT CAPACITY AND ENTROPY $\text{LnCrO}_3$

Suponitsry Y.L., Liashenko S.E.

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russia (125047. Miusskaya sqr, 4, Moscow, Russia), e-mail: svetlanaliashenko@mail.ru*

**This paper is devoted to investigations of thermodynamic properties of rare earth trioxochromates(+3). Several computational methods to increase knowledge on the thermodynamics of REE trioxochromates(+3) were used. Our own and literary data on thermodynamic parameters for trioxochromate(+3) with composition  $\text{LnCrO}_3$  were systematized. On the base of comparative calculation method a linear relationship between the temperature dependence for the yttrium trioxochromate(+3) specific heat capacity and the temperature dependences for specific heat capacities of La, Ce, Nd, Gd, Dy, Ho and Yb trioxochromates(+3) and in addition, for La, Ce, Nd and Gd trioxochromates(+3) literary data were extended up to 1800K. By computational methods the temperature dependences for the specific heat capacities were expanded to 2000K. Using empirical relationships  $\Delta S_{f,298}^\circ$  for trioxochromates(+3) of a number of REE was estimated and the standard Gibbs energy for desired compounds formation was calculated.**

Keywords: rare earth elements, REE trioxochromates(+3), yttrium trioxochromate(+3), specific heat capacity, computational methods, Gibbs energy, entropy.

Триоксохроматы(+3) РЗЭ являются инертными соединениями с высокими температурами плавления 2300–2500 °С [9]. Активированный кальцием триоксохромат(+3) лантана используется для производства высокотемпературных керамических электронагревателей, создающих рабочие температуры до 1600–1700 °С, а триоксохроматы(+3) некоторых РЗЭ используются как антикоррозионные защитные покрытия на изделиях из оксидной керамики [5, 9, 14–16]. Термодинамические свойства триоксохроматов(+3) РЗЭ [1–4, 7–11, 12, 13, 17, 19, 21] изучены недостаточно из-за трудностей экспериментального характера и имеются значительные расхождения в величинах стандартных энтальпий образования, определенных методом ЭДС.

Высокотемпературная энтальпия триоксохроматов(+3) La, Ce, Nd, Gd и Y измерена в интервале 300–1000 К, а для триоксохроматов(+3) Dy, Ho и Yb – в интервале 390–1500 °С. Низкотемпературная теплоемкость определена для триоксохроматов(+3) лантана, иттрия, неодима и самария, что позволило авторам рассчитать стандартную энтропию этих соединений. Изучены высокотемпературные термодинамические свойства  $YCrO_3$  [7, 17, 21], по эмпирической формуле на основании правила аддитивности оценена стандартная энтропия триоксохроматов(+3) лантана, иттрия и скандия [1]. Приведенные сведения недостаточны для оптимизации процессов, связанных с эксплуатацией высокотемпературных материалов на основе искомым триоксо-хроматов(+3) РЗЭ. Поэтому в данной работе применены некоторые расчетные методы для расширения знаний по термодинамике триоксохроматов(+3) РЗЭ.

### **Основная часть**

С этой целью опубликованные экспериментальные значения высокотемпературных энтальпий  $H_T - H_{298}$  в данной работе обработаны по единой методике на основе уравнения вида  $C_p = A + 2BT - CT^{-2}$  и приведены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Поскольку температурная зависимость теплоёмкости  $YCrO_3$  изучена в двух работах [4, 11], проведена совместная обработка этих величин как равнозначных, т.к. синтез и методика исследования триоксохромата(+3) иттрия были в обеих работах идентичны. Таким образом, температурная зависимость теплоемкости триоксохромата(+3) иттрия является наиболее надежной и поэтому использована как базовая для сопоставлений с аналогичными зависимостями для триоксохроматов(+3) других РЗЭ с целью расширения температурных интервалов последних. На основании одного из методов сравнительного расчета [20] получена линейная взаимосвязь между температурной зависимостью теплоёмкости триоксохромата(+3) иттрия и температурными зависимостями теплоёмкостей триоксохроматов(+3) La, Ce, Nd, Gd, Dy, Ho и Yb (рис. 3, 4), а для триоксохроматов(+3) La, Ce, Nd и Gd, кроме того, справочные данные расширены до 1800 К.

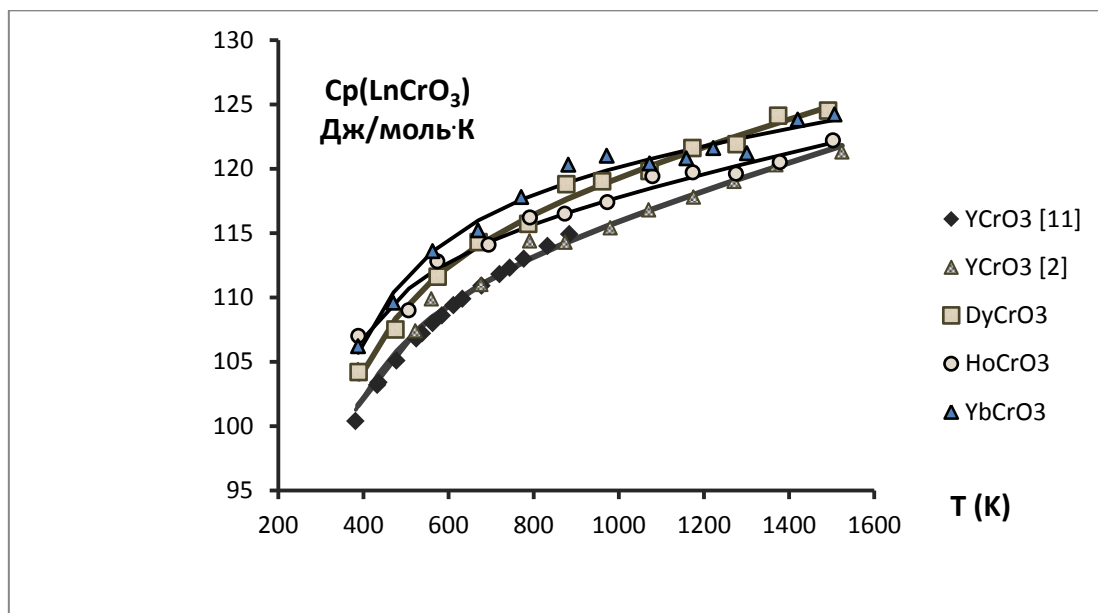


Рис. 1. Зависимость теплоемкости  $\text{LnCrO}_3$  от температуры

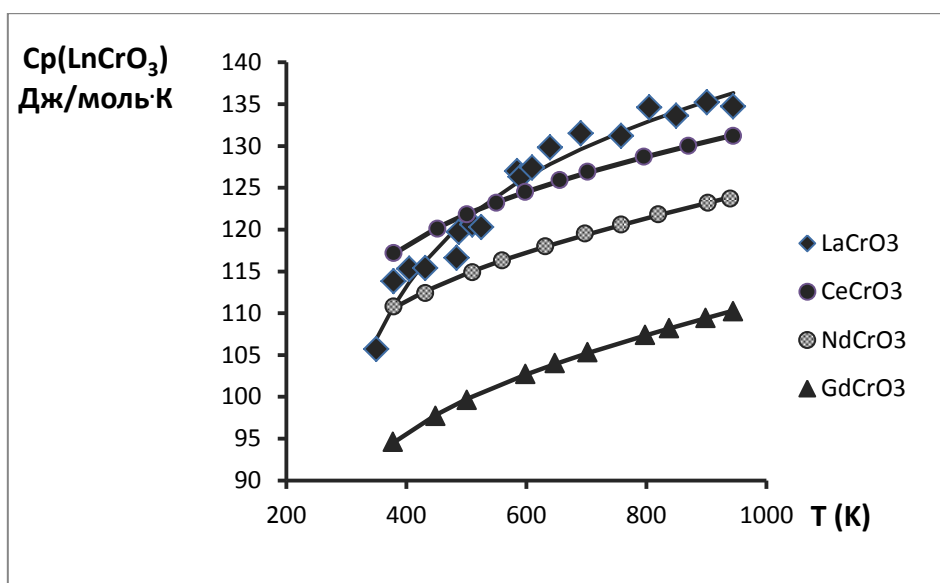


Рис. 2. Зависимость теплоемкости  $\text{LnCrO}_3$  от температуры

Таблица 1

Коэффициенты уравнения  $C_p = A + 2BT - CT^{-2}$

Состав	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^{-5}$	$\Delta T, K$
$\text{YCrO}_3$	$107,8 \pm 1,1$	$4,80 \pm 0,48$	$14,8 \pm 1,6$	298–1524
$\text{LaCrO}_3$	$125,0 \pm 5,4$	$7,70 \pm 3,00$	$28,80 \pm 5,32$	350–945
$\text{CeCrO}_3$	$118,4 \pm 0,4$	$7,43 \pm 0,23$	$9,92 \pm 0,47$	379–945
$\text{NdCrO}_3$	$109,8 \pm 0,7$	$7,91 \pm 0,38$	$7,52 \pm 0,76$	379–940

GdCrO <sub>3</sub>	95,4±0,5	8,53±0,25	10,47±0,51	378–945
DyCrO <sub>3</sub>	111,9±1,4	4,59±0,53	17,88±2,0	298–1492
HoCrO <sub>3</sub>	112,0±1,6	3,50±0,63	12,64±2,47	298–1504
YbCrO <sub>3</sub>	117,1±1,7	2,50±0,67	20,17±2,63	298–1508

Уравнения взаимосвязи, приведенные ниже, имеют в среднем коэффициент корреляции  $R^2 \geq 0,99$ .

$$C_p(\text{LaCrO}_3) = 1,819 C_p(\text{YCrO}_3) - 72,92; R^2 = 0,999$$

$$C_p(\text{CeCrO}_3) = 1,0119 C_p(\text{YCrO}_3) + 14,172; R^2 = 0,993$$

$$C_p(\text{NdCrO}_3) = 0,9514 C_p(\text{YCrO}_3) + 13,691; R^2 = 0,988$$

$$C_p(\text{GdCrO}_3) = 1,1261 C_p(\text{YCrO}_3) - 19,997; R^2 = 0,993$$

$$C_p(\text{DyCrO}_3) = 1,0661 C_p(\text{YCrO}_3) - 4,3871; R^2 = 0,999$$

$$C_p(\text{HoCrO}_3) = 0,7827 C_p(\text{YCrO}_3) + 27,019; R^2 = 0,999$$

$$C_p(\text{YbCrO}_3) = 0,8873 C_p(\text{YCrO}_3) + 16,844; R^2 = 0,984$$

$$C_p(\text{YCrO}_3) = 0,894 C_p(\text{Y}_2\text{O}_3) + 1,740; R^2 = 0,9961$$

$$C_p(\text{YCrO}_3) = 0,988 C_p(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 9,984; R^2 = 0,9998$$

$$C_p(\text{YCrO}_3) = 0,934 (C_p(\text{Y}_2\text{O}_3) + C_p(\text{Cr}_2\text{O}_3))/2 - 3,2686; R^2 = 0,9986$$

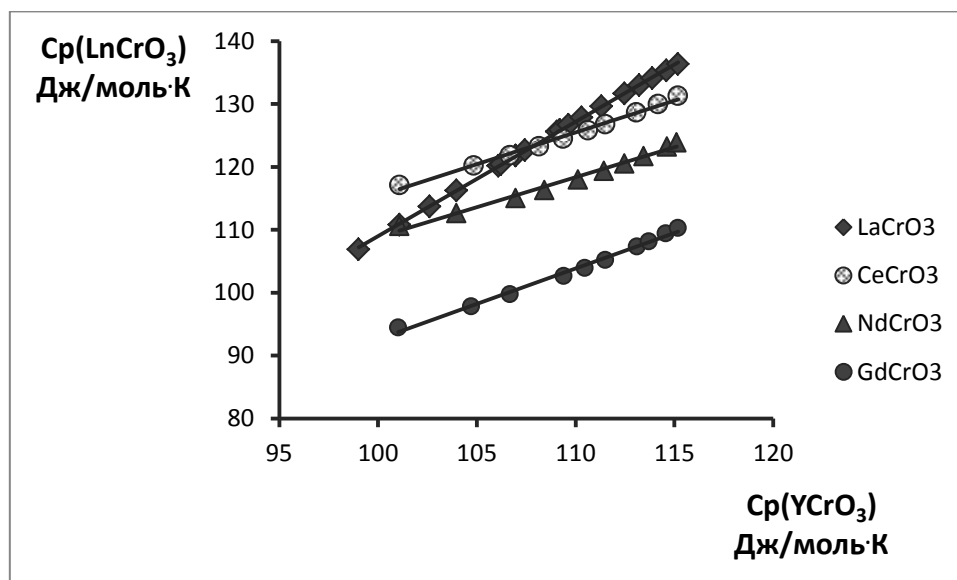


Рис. 3. Взаимосвязь теплоёмкости LnCrO<sub>3</sub> и теплоёмкости YCrO<sub>3</sub>

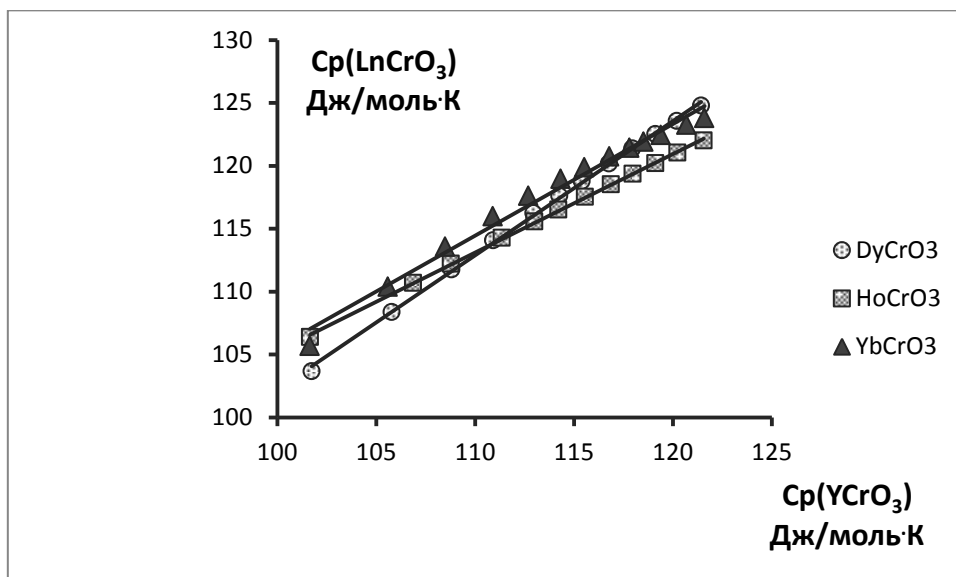


Рис. 4. Взаимосвязь теплоёмкости  $\text{LnCrO}_3$  и теплоёмкости  $\text{YCrO}_3$

Линейная корреляция реализуется также и в случае использования в качестве базового соединения оксида соответствующего РЗЭ или суммы исходных оксидов (рис. 5), при этом наличие полиморфных превращений у оксидов РЗЭ и, соответственно, изменение значений теплоёмкости в области фазового перехода, практически не ухудшает коэффициент корреляции благодаря малости указанных величин (изменение теплоёмкости для оксидов некоторых РЗЭ составляет 1–3 Дж/моль · К).

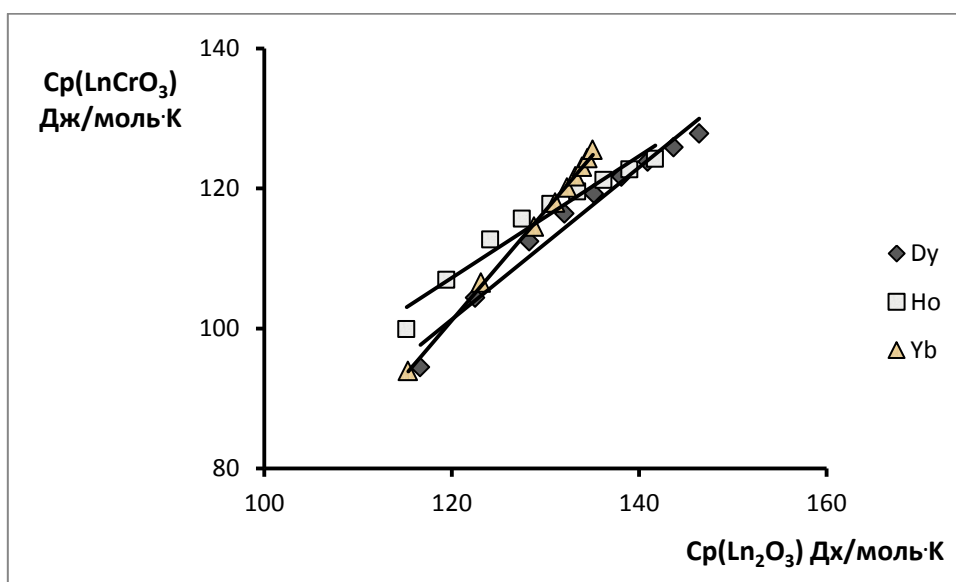


Рис. 5. Взаимосвязь теплоемкости  $\text{LnCrO}_3$  и теплоёмкости  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в интервале температур 298–1524 К

Авторами исследований низкотемпературной теплоёмкости в интервалах 80–298, 5–300 и 55–300К [4, 8, 11, 17] были рассчитаны стандартные энтропии триоксохроматов(+3) РЗЭ, которые совместно с теплоёмкостью  $C_{p,298}$ , приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теплоёмкость и стандартная энтропия  $\text{LnCrO}_3$  (Дж/моль·К)

Состав	$C_{p,298}$	$S_{f,298}^{\circ}$	Состав	$C_{p,298}$	$S_{f,298}^{\circ}$
$\text{LaCrO}_3$	107,9	109,6 ± 2,5 109,2 ± 0,3*	$\text{DyCrO}_3$	116,7	—
$\text{CeCrO}_3$	101,1		$\text{HoCrO}_3$	115,2	
$\text{NdCrO}_3$	111,2	106,8 ± 0,3*	$\text{YCrO}_3$	104,9	96,4 90,6 ± 0,2
$\text{GdCrO}_3$	106,7		$\text{YbCrO}_3$	115,4	—
$\text{SmCrO}_3$	106,6	108,9 ± 0,3*			

\*  $S_{298} - S_{55}$

Поскольку в работе [8] низкотемпературная теплоёмкость измерена в интервале 55–300 К, следовательно, значения энтропии, приведенные в табл. 2, занижены на величину  $S_{55} - S_0$ , которая по данным для  $\text{YCrO}_3$  составляет  $\approx 6$  Дж/моль К. Поэтому корректные значения энтропии для  $\text{NdCrO}_3$  и  $\text{SmCrO}_3$  должны быть увеличены.

Приведенные в некоторых публикациях эмпирические формулы для оценки стандартной энтропии твердых кристаллических соединений [10, 22] основаны на использовании энтропии базового соединения, в частности, триоксохромата(+3) РЗЭ или оксидов, из которых образован искомый триоксохромат(+3) РЗЭ. Результаты расчётов по ним приведены в табл. 3.

$$S_{298}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{YCrO}_3) + 1,5n_1 R \ln \frac{M}{M_{\text{YCrO}_3}} + 1,5n_2 R \ln \frac{V}{V_{\text{YCrO}_3}} \quad (1),$$

где  $n_1 = n_2 = 1$  моль ;  $M$  – молярная масса, г/моль;

$V$  – молярный объем, л/моль

$$S_{298}^{\circ} = n_1 S_{\text{Ln}_2\text{O}_3(298)}^{\circ} \left( \frac{\rho(\text{Ln}_2\text{O}_3)}{\rho} \right)^{1/3} + n_2 S_{\text{Cr}_2\text{O}_3(298)}^{\circ} \left( \frac{\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{\rho} \right)^{1/3} \quad (2),$$

где  $n_1 = n_2 = 0,5$ ;  $d$  – плотность, г/см<sup>3</sup>

Другим методом оценки энтропии является эмпирическое уравнение (3) зависимости энтропии соединения от суммы значений электронных слоев ( $\Sigma N$ ) у атомов, образующих это соединение [21]. Выражение вида

$$S_{298}^{\circ} = 12,419 \cdot \Sigma N - 96,363 \quad R^2 = 0,992 \quad (3)$$

получено с использованием энтропии оксидов лантана, иттрия, скандия, лютеция и хрома (3); результаты расчетов стандартной энтропии триоксохроматов(+3) РЗЭ по уравнению 3 согласуются с наиболее надежными значениями энтропии для триоксохроматов(+3) иттрия и лантана в пределах 7–9% .

Таблица 3

Стандартная энтропия  $\text{LnCrO}_3$  (Дж/моль К) по данным эмпирических расчетов

Состав	$S_{298}^{\circ}(1)$	$S_{298}^{\circ}(2)$	$S_{298}^{\circ}(3)$	Состав	$S_{298}^{\circ}(1)$	$S_{298}^{\circ}(2)$
$\text{ScCrO}_3$		82,4	77,5	$\text{GdCrO}_3$	100,8	111,3
$\text{YCrO}_3$		86,4	89,9	$\text{DyCrO}_3$	100,5	110,4
$\text{LaCrO}_3$	100,0	100,8	102,3	$\text{HoCrO}_3$	100,4	116,4
$\text{CeCrO}_3$		108,4*	–	$\text{YbCrO}_3$	100,5	104,0
$\text{NdCrO}_3$	99,9	115,1	–	$\text{LuCrO}_3$	100,6	–

\* оценка по данным [17]

Поэтому эти величины совместно с результатами экспериментальных измерений использованы в данной работе для расчетов других термодинамических характеристик по известному термодинамическому соотношению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  и справочным данным из [6].

Рекомендуемые значения термодинамических свойств триоксо-хроматов(+3) РЗЭ приведены в таблице 4 ( $S_{f,298}^{\circ}$  – стандартная энтропия образования,  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  – стандартная энтальпия образования).

Таблица 4

Термодинамические свойства  $\text{LnCrO}_3$  некоторых РЗЭ

Состав	$C_{p,298}$ Дж/моль К	$S^{\circ}_{f,298}$ Дж/моль К	$\Delta S^{\circ}_{f,298}$ Дж/моль К	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$ кДж/моль
LaCrO <sub>3</sub>	107,9	109,6	279,9	1591±10	1507
YCrO <sub>3</sub>	104,9	96,4	280,6	1563 ±11	1479
ScCrO <sub>3</sub>	–	77,5	289,8	–	–
CeCrO <sub>3</sub>	101,1	119,7	295,8	1532±20	1443
NdCrO <sub>3</sub>	111,2	107	297,4	–	–
SmCrO <sub>3</sub>	106,6	109	293,2	–	–
DyCrO <sub>3</sub>	116,7	110	–	1541±11	1455*
HoCrO <sub>3</sub>	115,2	116	–	1540±8	1454*
LuCrO <sub>3</sub>	–	102,3	–	–	–

\* расчёт по  $\Delta S_{cp} = 288$

### Выводы

На основании анализа собственных и литературных значений высокотемпературной зависимости теплоёмкости триоксохроматов(+3) LnCrO<sub>3</sub> расширены сведения по теплоёмкости этих соединений до 2000К. С помощью эмпирических формул (1–3) оценена  $\Delta S^{\circ}_{f,298}$  триоксохроматов(+3) LnCrO<sub>3</sub> ряда РЗЭ и рассчитана стандартная энергия Гиббса образования искоемых соединений.

### Список литературы

1. Вишняков А. В., Супоницкий Ю.Л. Энтропия халькогенидов, оксихалько-генидов, хромитов и халькохромитов скандия, иттрия и лантана// Ж. физ. химии. – 1985. – Т. 59. - № 5. – С. 1301-1303.
2. Джаошвили К. Р., Бараташвили И.Б., Омиадзе И.С., Надирадзе А.А. Высокотемпературная энтальпия и теплоёмкость хромитов иттрия, диспрозия, гольмия и иттербия// Ж. прикл. химии. – 1989. - №.2. – С. 254-258.
3. Джаошвили К.Р., Сколис Ю.Я., Ковба М.Л., Надирадзе А.А. Термодинамические свойства хромитов диспрозия и гольмия// Ж. физ. Химии. – 1991. – 65, № 2. – С. 560-563.
4. Деменский Г.К. Исследование теплоёмкости соединений состава AVO<sub>3</sub> при температурах 80–300К: Автореф. дис. к.х.н. – М.: МГУ, 1977. – 15 с.
5. Жигалкина И.А., Супоницкий Ю.Л., Поляк Б.И. Способ получения хромитов редкоземельных элементов // Патент России N 2116252 от 17.07.97.



6. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств веществ. – М.: Наука. 1965. – 460 с.
7. Ковба М.Л., Сколис Ю.Я., Винтоняк В.М., Левицкий В.А. Определение термодинамических свойств хромита иттрия методом ЭДС с твёрдым фторионным электролитом// Ж. Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 277. - № 3. – С.622-625.
8. Коган Б.С., Долинина И.В., Захарова Н.Д. Селиверстов Н.Ф., Рябин В. А. Теплоёмкость и фазовые переходы хромитов РЗЭ при низких температурах. – Екатеринбург: Тр. УНИхим., 1991. – С. 40-42.
9. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Супоницкий Ю.Л., Шацкий В.М., Знаменская А.С., Долгих В.А., Шахно И.В., Покровский А.Н., Савельева М.В. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы.– М.: Наука, 1986. – 366 с.
10. Омиадзе И.С., Надирадзе А.А., Цагарейшвили Д.Ш., Мгалобли-швили Н.П. Новая формула для расчета стандартной энтропии двойных оксидов// Ж. Изв. АН Груз. ССР. сер. Химическая. 1980. – Т. 6. - №3. – С. 237-242.
11. Стоппе А. Г. Термодинамические свойства хромитов иттрия, лантана, церия, неодима и гадолиния в широком интервале температур: Автореф. диссерт. к. х.н. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1990. – 16 с.
12. Стоппе А.Г., Супоницкий Ю.Л., Карапетьянц М.Х. Теплоём-кость хромитов иттрия и лантана// 8 Всесоюзн. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. – Иваново, 1979. Тез. докл. 1979. – Т. 2. – С. 401.
13. Супоницкий Ю.Л. Термические свойства и термохимия хроматов лантаноидов// Ж. Изв. АН РФ. сер. Химическая. 2005. - № 2. –С. 290-295.
14. Супоницкий Ю.Л., Поляк Б.И., Кирьянов А.В. Способ изготовления электрического нагревателя из хромита лантана// Патент России № 009733 от 26-03-96.
15. Супоницкий Ю.Л., Поляк Б.И., Питов В.А. Защитное покрытие на изделиях из оксидной керамики и способ его получения//А.С.России № 1518326 от 1.06.89.
16. Супоницкий Ю.Л., Поляк Б.И., Питов В.А. Слоистое защитное покрытие на изделиях из оксидной керамики// А.С. России № 1509345 от 22.05.89.
17. Швайко-Швайковский В.Е., Юдин Б.Ф., Леонов А. И. Термодинамические свойства хромита церия // Неорг. матер. – 1968. – Т. 4. - № 6. – С. 925-930.
18. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. Под ред. В.П. Глушко. – М. ВИНТИ. 1965. – 1982.
19. Azad A.M., Sudha R., Sreedharan O.M.// J. Less-Common Metals, 1990, 166, N1. – P. 57-62.

20. Dong-Huyn P., Miller M., Dietmar K., Hubertus N., Klaus H.// J. Amer. Ceram. Soc, 1996, v. 79, №12. – P. 3266-3269.
21. Wang Chang-zhen, Ye Shu-ging, Zhong Xin. A Study on Thermodynamic properties of  $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$  compound//J. Acta physica Sinica, 1985, v. 34, № 8. – P. 1017-1026.
22. Zhang Zin-ying. Estimation of the lattice entrophy of rare-earth compounds//J. Acta chim. Sin. 1983. v. 41. № 10. – P. 865-870.

**Рецензенты:**

Василев В.А., д.х.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва;

Кузнецов В.В. , д.х.н., ведущий научный сотрудник, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва.