

STANOVENIE TEPLOTNEJ ZÁVISLOSTI
MÓLOVEJ TEPELNEJ KAPACITY $C_m(T, p_{\text{atm}})$ LaNbO_4

VIERA B. GLUŠKOVA, TATJANA I. PANOVA, MÁRIA ELIÁŠOVÁ*, IVO PROKS*

Institut chimii silikátov im. I. V. Grebensčikova AN SSSR, nab. Makarova 2, 199164 Leningrad
*) Ústav anorganickej chémie CCHV Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 5, 842 36 Bratislava

Došlo 10. 2. 1982

Metódou vhadzovacej kalorimetrie sa stanovila teplotná závislosť prírastku mólovej entalpie $\Delta H_{m,\text{heat}}(T, p_{\text{atm}}) = H_m(T, p_{\text{atm}}) - H_m(298 \text{ K}, p_{\text{atm}})$ tetragonálnej modifikácie niobičnanu lantanitého LaNbO_4 v teplotnom intervale $\langle 1592 \text{ K}, 1823 \text{ K} \rangle$. Na základe nameranej teplotnej závislosti $\Delta H_{m,\text{heat}}(T, p_{\text{atm}})$ v uvedenom teplotnom rozsahu sa stanovila izobarická teplotná závislosť mólovej tepelnej kapacity LaNbO_4 v tvare

$$C_m(T, p_{\text{atm}}) = \alpha + \beta T,$$

kde

$$\alpha = 103,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\beta = 5,06 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}.$$

ÚVOD

Obsahom tejto práce je stanovenie teplotnej závislosti mólovej tepelnej kapacity $C_m(T, p_{\text{atm}})$ niobičnanu lantanitého LaNbO_4 v teplotnom intervale $\langle 1592 \text{ K}, 1823 \text{ K} \rangle$ a porovnanie nami stanovených hodnôt tejto veličiny s vypočítanými hodnotami $C_m(T, p_{\text{atm}})$ LaNbO_4 , uvedenými v [1]. LaNbO_4 prechádza vratne pri teplote $(790 \pm 20) \text{ K}$ z monoklinickej na tetragonálnu modifikáciu. Stanovené hodnoty mólovej tepelnej kapacity sa teda vzťahujú na vysokoteplotnú tetragonálnu modifikáciu LaNbO_4 .

Materiály na báze niobičnanov prvkov vzácnych zemín sa využívajú v elektrotechnike.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava vzorky

Východiskové látky pre syntézu boli NbCl_5 (p.a.) a La_2O_3 ($w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0,9999$). K roztoku, pripravenému zmiešaním roztokov NbCl_5 v etylalkohole a $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ vo vode, sa pridával roztok amoniaku. Výsledné pH roztoku bolo ca 9,8. Vyzrážaný gel sa premiešaval spolu s matečným roztokom 2 h pri teplote 90°C . Vytvorená ľahko filtrovateľná zrazenina sa po premytí zahrievala na 1400°C .

Úplnosť syntézy LaNbO_4 sa kontrolovala fázovou chemickou analýzou, založenou na rozpúšťaní oxidov prvkov vzácnych zemín vo vodných roztokoch NH_4NO_3 .

Vznik LaNbO_4 bol potvrdený röntgenograficky.

Meranie

Vzorka LaNbO_4 s hmotnosťou ca 2 g bola pri meraní vo vhadzovacom kalorimetri [2] uzavretá v téglíku z PtRh10. Prírastky entalpie $\Delta H_{m,\text{heat}}(T, p_{\text{atm}}) = H_m(T, p_{\text{atm}}) - H_m(298 \text{ K}, p_{\text{atm}})$ niobičnanu lantanitého LaNbO_4 sa namerali v rozmedzí teplôt $\langle 1592 \text{ K}, 1823 \text{ K} \rangle$. Experimentálne výsledky sú zhrnuté v tabuľke I.

Tabuľka I

Experimentálne stanovené hodnoty prírastkov entalpie $\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm}) = H_m(T, p_{atm}) - H_m(298 \text{ K}, p_{atm})$ a vypočítané hodnoty mólovej tepelnej kapacity $C_m(T, p_{atm})$ LaNbO_4

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta H_{m,heat,exp}(T, p_{atm})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{C_{m,calc(2)}(T, p_{atm})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{m,calc(3)}(T, p_{atm})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
1592	194,8 ± 0,4	183,7	197,8
1620	200,3 ± 0,4	185,1	199,2
1659	207,8 ± 0,4	187,0	201,0
1676	212,6 ± 0,4	187,9	201,8
1715	217,7 ± 0,4	189,9	203,7
1751	226,0 ± 0,4	191,7	205,4
1790	232,3 ± 0,4	193,7	207,3
1823	238,7 ± 0,4	195,3	208,8

VÝSLEDKY MERANIA A DISKUSIA

Na základe nameraných hodnôt $\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm})$ sa vypočítala metódou vážených najmenších štvorcov [3] teplotná závislosť mólovej hodnoty tejto veličiny v tvare

$$\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm}) = a(T - 298 \text{ K}) + b(T - 298 \text{ K})^2, \quad (1)$$

$$a = 0,1182 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ a}$$

$$b = 2,53 \cdot 10^{-5} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}.$$

Odhad štandardnej odchýlky hodnôt $\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm})$, vypočítaných z (1), $s = 2,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Odhady chýb koeficientov a a b sú: $s(a) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a $s(b) = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

Deriváciou $\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm})$ podľa teploty T sa získala z rovnice (1) teplotná závislosť mólovej tepelnej kapacity $C_m(T, p_{atm})$ v meranom teplotnom rozmedzí

$$C_m(T, p_{atm}) = \alpha + \beta T, \quad (2)$$

kde

$$\alpha = a - 2b \cdot 298 \text{ K} = 103,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ a}$$

$$\beta = 2b = 5,06 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}.$$

Hodnota s mólovej tepelnej kapacity, stanovená z (2) na základe Gaussovho zákona šírenia chýb, je $10,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (asi 5,5 %).

V tabuľke I sú porovnané hodnoty mólovej tepelnej kapacity $C_{m,calc(2)}(T, p_{atm})$, vypočítané z rovnice (2) na základe experimentálnych údajov, s hodnotami $C_{m,calc(3)}(T, p_{atm})$, vypočítanými podľa [4] pomocou vzťahu

$$C_{m,calc(3)}(T, p_{atm}) = 4,1868 n \left[6,6 - \frac{a'}{b' + K(\{T\} - b')} + \frac{1,24}{\{T_{fus}\}} \left(6,6 - \frac{a'}{298} \right)^2 \cdot \{T\}^{3/2} \cdot 10^{-3} \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (3)$$

n — počet atómov vo vzorcovej molekule zlúčeniny

$$S_{at} = \frac{S_{298}}{n} \text{ — entropia atómu}$$

T_{fus} — teplota topenia.

Ак платі же

$$\{S_{at}\} > \frac{5070}{\{T_{fus}\}} \text{ je}$$

$$a' = 507 + \frac{1070}{\{S_{at}\}}, \quad b' = 0,8 a' \quad a$$

$$K = \frac{2535}{(\{S_{at}\} \{T_{fus}\} \ln n)}.$$

В свorkových zátvorkách sú číselné hodnoty príslušných veličín.

Одhad chyby výpočtu $C(T,p)$ podľa vzťahu (3) je asi 5%.

Z tabuľky hodnôt vyplýva, že výsledky stanovenia mólovej tepelnej kapacity $C_m(T, p_{atm})$, vypočítané pomocou vzťahu (3), sú v pomerne dobrej zhode s hodnotami $C_m(T, p_{atm})$, získanými na základe priameho merania.

Literatúra

- [1] Glušková V. B., Panova T. J., Keller E. K., Fedorov U. F.: Neorgan. materialy 12, 1966 (1976).
 [2] Proks I., Eliášová M., Zlatovský I., Záuška J.: Silikáty 21, 352 (1977).
 [3] Pattengill M. O.: J. Chem. Educ. 56, 244 (1979).
 [4] Landija U. A.: *Rasčet vysokotemperaturnykh teplojnostej tverdykh neorganičeskikh veščestv. Izd-vo AN Gruz. SSR, Tbilisi 1962.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОЕМОСТИ $C_m(T, p_{atm})$ $LaNbO_4$

Вера Б. Глушкова, Татьяна И. Панова, Мария Элиашова, Иво Прокс*)

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенникова, АН СССР,
199 164 Ленинград*

**) Институт неорганической химии, научно-исследовательская база
Словацкой Академии Наук, 842 36 Братислава*

На основании измеренных калориметрическим путем величин [2] прироста молярной энтальпии $\Delta H_{m, heat}(T, p_{atm}) = H_m(T, p_{atm}) - H_m(298 K, p_{atm})$ установили зависимость молярной теплоемкости тетрагонального ниобата лантана $LaNbO_4$ в температурном интервале (1592 K, 1823 K). Образец $LaNbO_4$ приготовили обжигом гидроксидов ниоба и лантана (максимальная температура 1400 °C).

Зависимость $\Delta H_{m, heat}(T, p_{atm})$ исследуемого соединения рассчитали из экспериментальных величин согласно [2] в виде

$$\Delta H_{m, heat}(T, p_{atm}) = a \cdot (T - 298 K) + b \cdot (T - 298 K)^2 \quad (1),$$

где $a = 0,1182 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $b = 2,53 \cdot 10^{-5} \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

Оценка стандартного отклонения величин $\Delta H_{m, heat}(T, p_{atm})$, рассчитанных из (1) $s = 2,2 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1}$. Оценки погрешностей коэффициентов a и b : $s(a) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и $s(b) = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

Зависимость молярной теплоемкости от температуры определяется отношением

$$C_m(T, p_{atm}) = \alpha + \beta T, \quad (2)$$

где $\alpha = 103,1 \text{ Дж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и $\beta = 5,06 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

Результаты экспериментального определения молярной теплоемкости $C_m(T, p_{atm})$ $LaNbO_4$ служат для проверки метода расчета данной величины согласно Ландию [4], использованного в работе [1]. Совпадение между результатами достаточно.

DETERMINATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF MOLAR THERMAL CAPACITY $C_m(T, p_{atm})$ OF $LaNbO_4$

Viera B. Glushkova, Tatyana I. Panova, Mária Eliášová,*) Ivo Proks*)

Institut Chímii Silikátov Im. I. Grebenshchikova, Academy of Sciences of the USSR, 199164 Lenin-grad

**) Institute of Inorganic Chemistry, Centre of Chemical Research, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava*

On the basis of calorimetrically measured values [2] of molar enthalpy increments $\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm}) = H_m(T, p_{atm}) - H_m(298 K, p_{atm})$, the temperature dependence of molar thermal capacity of tetragonal lanthanum niobate $LaNbO_4$ was determined within the temperature interval (1592 K, 1823 K). The specimen of $LaNbO_4$ was prepared by ignition of niobium and lanthanum hydroxides (maximum temperature 1400 °C).

The temperature dependence of $\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm})$ of the compound was calculated from experimental values according to [3] in the form

$$\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm}) = a(T - 298 K) + b(T - 298 K)^2 \quad (1)$$

where $a = 0.1182 \text{ kJ mole}^{-1}\text{K}^{-1}$,
 $b = 2.53 \times 10^{-5} \text{ kJ mole}^{-1}\text{K}^{-2}$.

The estimate of standard deviation of the $\Delta H_{m,heat}(T, p_{atm})$ values, calculated from (1), was $s = 2.2 \text{ kJ. mol}^{-1}$. The estimated errors of coefficients a and b : $s(a) = 4.0 \times 10^{-3} \text{ kJ mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ and $s(b) = 2.8 \times 10^{-6} \text{ kJ mole}^{-1}\text{K}^{-2}$.

The temperature dependence of molar thermal capacity is given by the equation

$$C_m(T, p_{atm}) = \alpha + \beta T \quad (2)$$

where $\alpha = 103.1 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$, and
 $\beta = 5.06 \times 10^{-2} \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-2}$.

The results of experimental determination of molar thermal capacity $C_m(T, p_{atm})$ of $LaNbO_4$, according to the present study have contributed to the verification of the method by Landiju [4] for the calculation of this magnitude, which had been employed in study [1]. The agreement between the results was satisfactory.

H. HAKEN: SYNERGETIK — EINE EINFÜHRUNG (Synergetika — Úvod). Springer Verlag, N. York 1982. 151 obr., 400 str., 5 tab., cena 69 DM.

Synergetika se zabývá systémy, které samovolně vytvářejí struktury z prvků (atomů, molekul, buněk, zvířat, lidí ap.), z nichž jsou složeny. Tyto struktury mohou být prostorové (např. doménové struktury feromagnetik, translační mříže krystalů ap.), časové (např. oscilační reakce, laserový efekt) nebo funkční (biologické membrány). Samovolný vznik těchto struktur ze stavu neuspořádaného se řídí velmi podobnými zákonitostmi a tato podobnost dovoluje pochopit složitější a méně prozkoumané jevy na základě těch, které byly prostudovány hlouběji.

Kniha přináší elementární úvod do základů teorie a matematického aparátu synergetiky. Řada řešených úloh, názorných obrázků a jednoduchých příkladů usnadňuje pochopení a zvládnutí této mladé teorie. Příklady jsou voleny z různých vědních oblastí tak, aby zachytily obecnost a široké možnosti použití synergetiky. Jde o mechaniku kontinua, laserovou fyziku, chemické inženýrství, molekulární biologii, ekologii, sociologii a vývojovou teorii. Oproti anglickému vydání, které vyšlo dříve (1977 a 1978 Springer Verlag), jsou v novém vydání některé kapitoly přepracovány tak, aby byly snaději pochopitelné a řada nových kapitol je přidána (např. kapitola o teorii vědy).

Kniha zaujme pracovníky všech oborů přírodních věd i inženýrských disciplín a lze jim ji více doporučit.

V. Šatava