

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

1. Цель работы: рассчитать стандартные термодинамические функции $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ по результатам измерений теплоемкости методом адиабатической сканирующей калориметрии.

2. Основные определения и формулы

Теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\delta Q_v}{\partial T} \right) \quad \text{и} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial T} \right). \quad (1)$$

Уравнения, связывающие между собой изобарную теплоемкость, стандартную энтропию и приращение энтальпии:

$$S_T^\circ - S_0^\circ = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (2)$$

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p dT, \quad (3)$$

где $S^0(0)$ – энтропия вещества при $T = 0$ К, равная 0 в соответствии с 3-м законом термодинамики. В лабораторной работе температурную зависимость теплоемкости, энтропии и высокотемпературной составляющей энтальпии рассчитывали с помощью соотношений:

$$C_p(T) = \sum_i a_i \frac{(\Theta_i/T)^2 e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2}, \quad (4)$$

$$S^\circ(T) = \sum_i a_i \left(\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) \right), \quad (5)$$

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \sum_i a_i \Theta_i (e^{\Theta_i/T} - 1)^{-1}, \quad (6)$$

где a_i , Θ_i ($i = 1, 2, \dots$) – варьируемые параметры, которые наилучшим образом описывают данные адиабатической калориметрии.

3. Первичные экспериментальные данные

В работе были использованы результаты измерений теплоемкости соединения $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ в интервале температур 6.41 – 347.87 К (см. табл.1).

Табл.1. Результаты измерения низкотемпературной адиабатической теплоемкости (теплоемкость приведена в Дж·К⁻¹·моль⁻¹)

T, K	C _p	T, K	C _p	T, K	C _p	T, K	C _p
6.41	1.638	57.23	76.51	150.51	171.4	246.68	224.2
7.48	2.516	62.28	84.27	155.46	174.8	251.69	226.4
8.33	3.352	67.26	92.23	160.4	178.2	256.61	228.1
9.12	4.261	72.2	98.69	165.33	181.4	261.53	230
9.92	5.117	77.17	105.2	170.26	184.9	266.44	231.9
10.71	5.96	82.14	110.2	175.19	187.6	271.34	234
11.52	6.827	86.08	114.7	180.12	190.4	276.22	235.9
12.5	7.814	88.48	117.6	185.05	193.5	281.1	237.5
14.05	9.487	90.98	120.2	189.98	196.4	285.94	239.3
15.53	11.2	93.46	123	194.98	198.9	290.83	240.7
17.03	13.06	98.41	128.3	199.92	201.7	295.65	242.3
18.56	15.07	103.34	133.9	204.85	204.5	300.45	244.1
20.12	17.22	108.28	138.7	209.79	207.1	306.99	245.7
24.54	23.08	118.7	147	214.57	209.2	314.03	248
29.63	30.71	123.61	150.2	219.51	211.5	321	250.1
34.7	38.37	128.51	154.6	224.45	214.3	327.9	251.9
39.73	46.78	133.41	158.8	229.39	216.2	334.7	254.2
44.73	56.6	138.3	162.4	234.22	218.4	341.29	256.4
49.73	64.42	143.19	166.1	239.27	221	347.87	259.4
54.74	72.74	148.07	169.9	244.21	222.1		

4. Результаты численного интегрирования

Результаты обработки низкотемпературного участка кривой теплоемкости представлены на рис.1. При аппроксимации данных вблизи 0 К исходили из предположения выполнения закона кубов Дебая в виде $C_p = \alpha T^3$. Для расчета параметра α использовали данные для интервала 6.41-10.71 К.

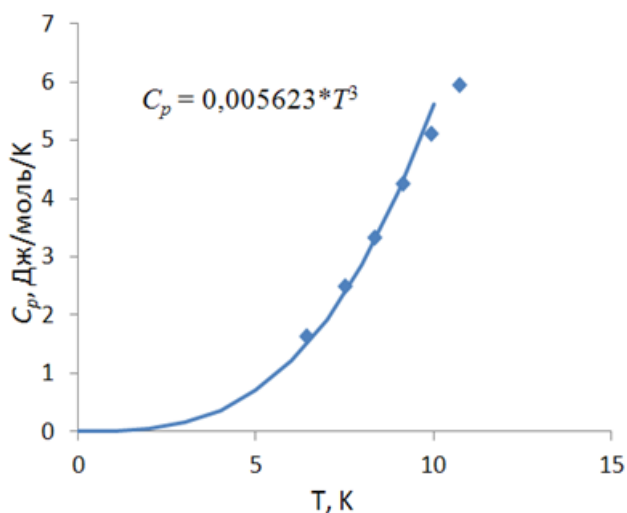


Рис.1. Низкотемпературный участок кривой теплоемкости соединения $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$. Линия – расчет по закону кубов Дебая, символы – экспериментальные данные. Численное интегрирование кривых $C_p = f(T)$ и $C_p/T = f(T)$ проводили методом трапеций. Рассчитанные значения стандартной энтропии и приращения энтальпии при 298 К приведены в табл.2.

Табл.2. Стандартные термодинамические функции $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ при 298 К

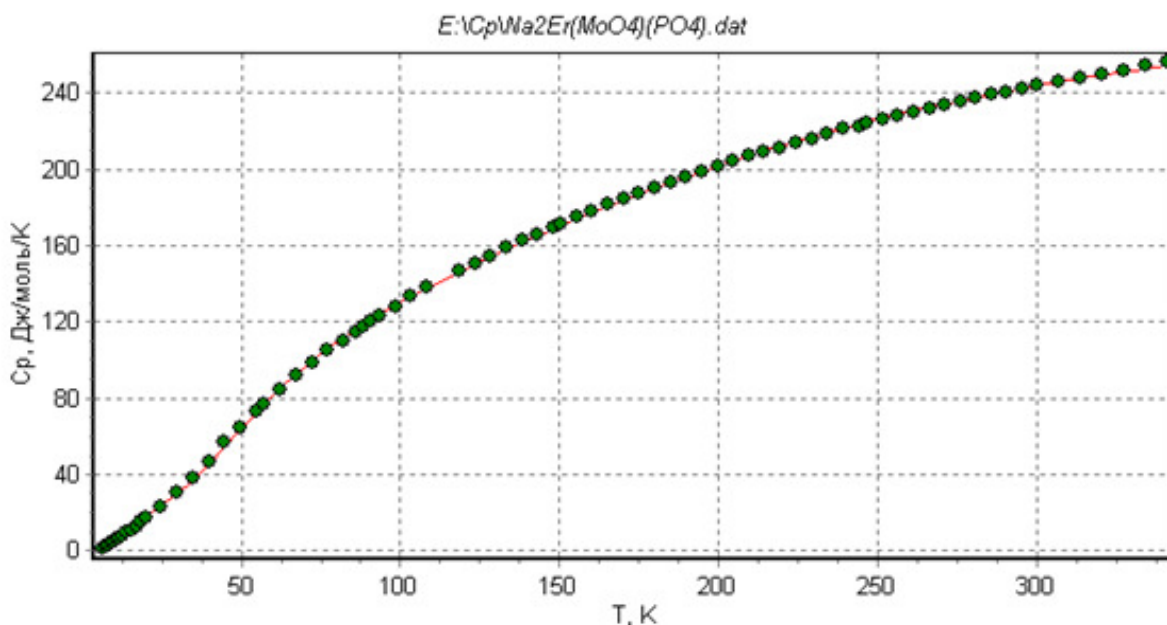
Расчет [наст. работа]		Литературные данные ¹	
S°_{298} Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$[H^\circ_{298} - H^\circ_0]$ Дж·моль ⁻¹	S°_{298} Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$[H^\circ_{298} - H^\circ_0]$ Дж·моль ⁻¹
311.9	45251	312.8 ± 0.8	45280 ± 90

5. Результаты интегрирования аналитических зависимостей $C_p(T) = f(T)$ и $C_p/T = f(T)$

Параметры зависимости (4), рассчитанные с помощью программы «fminsi», приведены в табл.3. На рис.2 изображен график температурной зависимости теплоемкости, символы соответствуют экспериментально измеренным значениям.

Табл.3. Параметры уравнения (4)

a_1	Θ_1	a_2	Θ_2	a_3	Θ_3	a_4	Θ_4
12.62	35.16	37.41	96.7	127.45	748.3	121.72	235.9



¹ K. S. Gavrichev, N. N. Smirnova, M. A. Ryumin et al. Low-Temperature Heat Capacity of Sodium Erbium Molybdophosphate $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, Vol. 52, No. 10, pp. 1607–1611

Рис.2. Изобарная теплоемкость теплоемкости соединения $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$. Линия – расчет по формуле (4), символы – экспериментальные данные

Значения стандартных термодинамических свойств $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$, сглаженные с помощью соотношений (4)-(6), приведены в табл.4.

Табл.4. Стандартные термодинамические функции $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$

T, K	$C_p, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S_T^\circ, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$[H_T^\circ - H_0^\circ], \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$
0	0	0	0
50	64.41	41.66	1305
100	129.2	108.6	6323
200	202.2	222.6	23190
298	242.5	311.6	45200
300	243.1	313.3	45680
400	264.1	386.4	71150
500	275.5	446.7	98190

6. Основные результаты работы и выводы:

- 1) проведено численное интегрирование первичных экспериментальных данных по теплоемкости $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$;
- 2) рассчитаны значения S_T° и $[H_T^\circ - H_0^\circ]$ при $T = 298 \text{ K}$;
- 3) проверена возможность описания данных адиабатической калориметрии для $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ с помощью соотношения (4);
- 4) показано, что для адекватного описания экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости соединения $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ достаточно 8-и параметров зависимости (4);
- 5) показано, что значения стандартной энтропии и приращения энтальпии, рассчитанные численным интегрированием и с помощью соотношения (5) и (6) согласуются между собой и литературными данными;
- 6) стандартные термодинамические функции $\text{Na}_2\text{Er}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ представлены в формате ТСИБ.