

Литература.

1. Rodzevich, A.P. Plasticity and decomposition of whiskers on electric-induced deformation / A.P. Rodzevich, L.V. Kuzmina, E.G. Gazenaur and V.I. Krasheninina // AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol. 1623 – P. 519-522.
2. Babakova, E.V. Comparison of Activation Technologies Powder ECP-1 for the Synthesis of Products Using SLS / E.V. Babakova, A.V. Gradoboev, A.A. Saprykin, E.A. Ibragimov, V.I. Yakovlev, A.V. Sobachkin // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 756 – P. 220-224.
3. Krasheninina, V.I. Decomposition of crystalline azides of heavy metals in constant magnetic field / V.I. Krasheninina, L.V. Kuzmina, V.E. Ivaschenko // Materials Research Innovations. – 2002. – Vol. 5 – P. 219 p.
4. Krasheninina, V.I. Silver azide decomposition in an electric field / V.I. Krasheninina, L.V. Kuzmina, V.Yu. Zakharov, A.Yu. Stalinin // Chem. Phys. Reports. – 1995. – Vol. 4 – P. 529-538.
5. Rodzevich, A.P. The Polarization of Silver Azide in Electric Field / A.P. Rodzevich, E.G. Gazenaur, L.V. Kuzmina, V.I. Krasheninina // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040 – P. 744-747.
6. Zakharov, V.Yu. The control of solid phase decomposition of silver azide by noncontact electric field / V.Yu. Zakharov, V.I. Krasheninina, L.V. Kuzmina, Yu.A. Zakharov // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 101-103 – P. 161-164.

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (NaCl, LiCl, KCl) В ОБЛАСТИ
ТЕМПЕРАТУР 293-673 К**

*Э.Г. Соболева, к.ф. - м.н., доцент, А.Л. Игишева, В.В. Литвиненко, студенты гр. 10730
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451) 64432
E-mail: sobolevaeno@mail.ru*

Среди большого класса кристаллических диэлектриков особый интерес представляет изучение ионных кристаллических диэлектриков и, в частности, монокристаллов галогенидов щелочных металлов. Это, прежде всего, объясняется тем, что они служат идеальным объектом (как соединения с наиболее ярко выраженной ионной связью) для построения и проверки различных моделей кристаллических решеток, теорий дислокационной неупругости (как соединения с низким барьером Пайерлса) [1], являются модельными объектами в радиационном материаловедении и геофизике. Галогениды щелочных металлов образуют твердые растворы, у которых можно целенаправленно изменять химический состав, не меняя структурный тип решетки. И, наконец, они находят практическое применение при оптических исследованиях, например, в голографии – как оптические элементы, позволяющие запоминать большой объем информации; ИК-оптике – в качестве окон вывода излучения CO₂-лазеров); в ядерной физике – как чувствительные элементы сцинтилляционных счетчиков; в установках высокого давления (например, в качестве передающей давление среды или стандартов давления при рентгеновских дифракционных измерениях; в акустоэлектронике и измерительной технике (например, в качестве эталонов твердости и ультразвуковых линий задержки). Многие экспериментальные и теоретические методики, отработанные на этих кристаллах, с успехом применялись при изучении физических свойств более сложных по структуре материалов. Этим и определяется неослабевающий интерес к изучению физических и термодинамических свойств монокристаллов галогенидов щелочных металлов.

Объектами наших исследований были оптически однородные монокристаллы NaCl, LiCl и KCl, выращенные из водных растворов этих химически чистых солей при комнатной температуре. Ориентированные по плоскостям куба и октаэдра монокристаллы представляли собой исходный материал для получения способом мокрой нити образцов в виде стержней с примерными размерами 10×5×5 мм³. Некоторые физические свойства хлоридов щелочных металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физические свойства хлоридов щелочных металлов (300 К) [2, 3, 4]

Свойство	NaCl	LiCl	KCl
1. Плотность ρ , 10 ³ кг/м ³	2,165	2,075	1,980
2. Параметр решетки r_0 , Å	2,794	2,539	3,144
3. Период решетки a , Å	5,627	5,1398	6,28
4. Температура плавления $T_{пл}$, К	1074	883	1049

Свойство	NaCl	LiCl	KCl
5. Температура Дебая θ , К	299,2	398	222,3
6. Энергия решетки U , кДж/моль	765	841	691,5
7. Энтропия вещества в стандартном состоянии S , Дж/моль·К	72,36	59,3	82,56
8. Молярная теплоемкость при постоянном давлении C_p , Дж/моль·К	49,71	48,0	51,29
9. Энтальпия образования ΔH , кДж/моль·К	-410,9	-408,4	-435,9
10. Энергия Гиббса образования ΔG , кДж/моль	-384,0	-384	-408,0
11. Соотношение Коши $\Delta=c_{12}/c_{44}$	1,03	0,908	0,990
12. Фактор упругой анизотропии $A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}$	0,700	1,858	0,370

В работе использовался метод монотонного охлаждения, с помощью которого для объектов исследования прибором БИТ-400 были измерены удельные теплоемкости в температурном интервале 293–673 К, с шагом 10 К с погрешностью не более 5 %. Принцип действия прибора основан на тепловой стимуляции образца с последующим монотонным охлаждением образца и регистрацией процесса охлаждения адиабатической камеры с образцом.

Влияние температуры на молярную теплоемкость кристаллов NaCl, LiCl, KCl представлено на рис. 1. Видно, что с увеличением температуры теплоемкости возрастают, на зависимостях $C_p(T)$ нет каких-либо экстремумов.

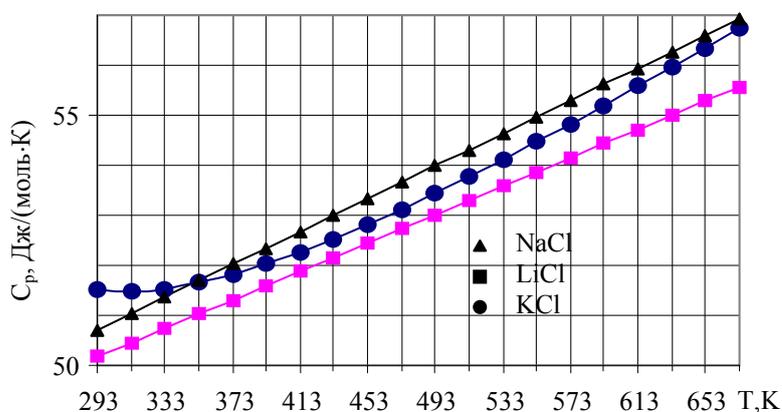


Рис.1. Влияние температуры на молярную теплоемкость хлоридов щелочных металлов

Зависимости теплоемкости от температуры могут быть описаны уравнениями Майера-Келли (в единицах Дж·моль⁻¹·К⁻¹) [5]:

$$\text{для NaCl} \quad C_p = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} T, \quad (1)$$

$$\text{для LiCl} \quad C_p = 46,02 + 14,18 \cdot 10^{-3} T, \quad (2)$$

$$\text{для KCl} \quad C_p = 41,38 + 21,76 \cdot 10^{-3} T + 3,22 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (3)$$

На основании соотношений (1)-(3) рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии $H_T^0 - H_{293}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{293}^0$). Для этого использованы известные уравнения, связывающие теплоемкость C_p с функциями энтальпии и энтропии [6]:

$$H_T - H_0 = \int C_p(T) dT, \quad (4)$$

$$S_T - S_0 = \int \frac{C_p(T)}{T} dT. \quad (5)$$

Для определения изменения энергии Гиббса при нагреве от температуры T_1 до температуры T_2 воспользовались уравнением [6]:

$$G_{T_2}^0 - G_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - (T_2 - T_1) \cdot S_{T_1}^0 - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (6)$$

Отметим, что для всех объектов исследования молярная теплоемкость превышает классический предел Дюлонга-Пти $3Rn$, где R – универсальная газовая постоянная, n – число атомов в формульной единице ($n = 2$). Сглаженные значения молярной теплоемкости и рассчитанные по ним изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса хлоридов щелочных металлов приведены в таблицах 2-4.

Таблица 2
Молярная теплоемкость, термодинамические функции и энергия Гиббса NaCl

T, K	C_p , Дж/(моль·К)	$S_T^0 - S_{293}^0$, Дж/(моль·К)	$H_T^0 - H_{293}^0$, кДж/(моль·К)	$G_T^0 - G_{293}^0$, кДж/(моль·К)
293	50,72	–	–	–
313	51,05	3,36	1,02	-1,48
333	51,37	6,53	2,04	-3,03
353	51,70	9,54	3,07	-4,64
373	52,03	12,40	4,11	-6,30
393	52,35	15,13	5,15	-8,03
413	52,68	17,75	6,20	-9,81
433	53,01	20,25	7,26	-11,64
453	53,33	22,67	8,32	-13,53
473	53,66	24,99	9,39	-15,46
493	53,99	27,24	10,47	-17,43
513	54,31	29,42	11,55	-19,46
533	54,64	31,52	12,64	-21,53
553	54,96	33,56	13,74	-23,63
573	55,29	35,55	14,84	-25,79
593	55,62	37,49	15,95	-27,99
613	55,94	39,37	17,07	-30,22
633	56,27	41,21	18,19	-32,50
653	56,60	43,00	19,32	-34,81
673	56,92	44,76	20,45	-37,17

Таблица 3
Молярная теплоемкость, термодинамические функции и энергия Гиббса LiCl

T, K	C_p , Дж/(моль·К)	$S_T^0 - S_{293}^0$, Дж/(моль·К)	$H_T^0 - H_{293}^0$, кДж/(моль·К)	$G_T^0 - G_{293}^0$, кДж/(моль·К)
293	50,17	–	–	–
313	50,46	3,32	1,01	-1,19
333	50,74	6,46	2,02	-2,46
353	51,03	9,43	3,04	-3,78
373	51,31	12,25	4,06	-5,16
393	51,59	14,94	5,09	-6,60
413	51,88	17,52	6,12	-8,09
433	52,16	19,99	7,16	-9,64
453	52,44	22,36	8,21	-11,22
473	52,73	24,64	9,26	-12,86
493	53,01	26,84	10,32	-14,54
513	53,29	28,97	11,38	-16,28
533	53,58	31,04	12,45	-18,05
553	53,86	33,04	13,52	-19,87

T, K	C_p , Дж/(моль·К)	$S_T^0 - S_{293}^0$, Дж/(моль·К)	$H_T^0 - H_{293}^0$, кДж/(моль·К)	$G_T^0 - G_{293}^0$, кДж/(моль·К)
573	54,15	34,98	14,60	-21,73
593	54,43	36,87	15,69	-23,62
613	54,71	38,71	16,78	-25,56
633	55,00	40,51	17,88	-27,54
653	55,28	42,26	18,98	-29,55
673	55,56	43,97	20,09	-31,60

Таблица 4

Молярная теплоемкость, термодинамические функции и энергия Гиббса KCl

T, K	C_p , Дж/(моль·К)	$S_T^0 - S_{293}^0$, Дж/(моль·К)	$H_T^0 - H_{293}^0$, кДж/(моль·К)	$G_T^0 - G_{293}^0$, кДж/(моль·К)
293	51,51	–	–	–
313	51,48	2,94	0,89	-2,12
333	51,53	5,75	1,80	-4,29
353	51,65	8,44	2,72	-6,52
373	51,81	11,03	3,65	-8,81
393	52,02	13,52	4,61	-11,14
413	52,26	15,93	5,57	-13,53
433	52,52	18,26	6,54	-15,98
453	52,81	20,51	7,53	-18,46
473	53,11	22,70	8,53	-20,99
493	53,43	24,82	9,54	-23,57
513	53,77	26,89	10,56	-26,19
533	54,11	28,91	11,59	-28,86
553	54,47	30,87	12,64	-31,56
573	54,83	32,78	13,69	-34,31
593	55,20	34,67	14,75	-37,11
613	55,58	36,50	15,82	-39,95
633	55,96	38,30	16,90	-42,82
653	56,34	40,06	18,00	-45,73
673	56,74	41,79	19,10	-48,68

Таким образом, с помощью быстродействующего измерителя теплоемкости была измерена теплоемкость хлоридов щелочных металлов NaCl, LiCl KCl в интервале температур 293-673 К. Установлено, что на экспериментальных зависимостях $C_p = f(T)$ нет экстремумов. По экспериментальным данным теплоемкости методом численного интегрирования определены термодинамические свойства в исследуемых объектах исследования.

Литература.

1. Беломестных В.Н., Похолоков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: STT, 2001. – 226 с.
2. Беломестных В. Н. , Соболева Э. Г. Коэффициенты Пуассона щелочно-галогидных кристаллов. Ч. I. Галогениды лития // Известия Томского политехнического университета. - 2012 - Т. 320 - №. 2 - С. 137-139.
3. Беломестных В. Н. , Соболева Э. Г. Коэффициенты Пуассона щелочно-галогидных кристаллов. Ч. II. Галогениды натрия // Известия Томского политехнического университета. - 2013 - Т. 323 - №. 2. - С. 140-142.
4. Беломестных В. Н. , Соболева Э. Г. Коэффициенты Пуассона щелочно-галогидных кристаллов. Ч. III. Галогениды калия // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 3. – С. 99-104.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
6. Семиохин И.А. Физическая химия: Учебник. Изд-во МГУ, 2001. 272 с.