

Курсовая работа по физической химии на тему «Синтез BaDy_2O_4 и определение его термодинамических характеристик по данным зависимости ЭДС электрохимической ячейки от температуры.

1. Введение.

Явление сверхпроводимости было открыто в 1911 году голландским физиком Камерлинг-Оннесом при исследовании зависимости электросопротивления ртути от температуры. Но длительное время преобладали неутешительные прогнозы, что температура перехода в сверхпроводящее состояние никогда не поднимется выше нескольких десятков кельвинов, несмотря на все усилия ученых, и что сверхпроводимость никогда не найдет практического применения. Однако в 80-х годах ситуация изменилась коренным образом. В 1987 году исследователи из Техасского университета под руководством профессора К. Чу из оксидов бария, иттрия и меди синтезировали $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123), с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние (СП) состоянием равной 93 К, далее были получены редкоземельные аналоги купрата $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с температурой перехода 85÷95 К. Аналогичное соединение с неодимом имеет T_c 94 К, но в ней наблюдается существенное увеличение плотности критического тока в сильных магнитных полях.

Химия высокотемпературных сверхпроводников продолжает стремительно развиваться. Значительный интерес представляет поиск новых сверхпроводящих материалов путем подбора А-катиона из семейства лантанидов. Наиболее оптимальным в этом случае является сочетание расчетных и экспериментальных способов химической термодинамики. Реализация такого подхода предполагает поэтапное изучение подсистем, составляющих данную систему. Поэтому целью настоящей работы является определение термодинамических свойств BaDy_2O_4 – одного из соединений, кристаллизующихся в системе Ba-Dy-O.

2. Литературный обзор.

2.1. Фазовая диаграмма системы Ba-Dy-O.

Фазовая диаграмма системы BaO-Dy₂O₃ приведена в книге [1]. Она была изучена методами ДТА, РФА и микроскопического анализа в интервале температур 1200-2400 °С. Образцы для исследования синтезированы спеканием смесей BaCO₃ (марка х. ч.) и Dy₂O₃ (99,9%) с последующей закалкой. Установлено образование четырех соединений, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Фазы в системе Ba-Dy-O.

Соединение	Сингония	А	В	С	Т.пл.(*) или разл(**)
BaDy ₂ O ₄	Ромбическая	10.415	12.146	3.474	1400**
Ba ₃ Dy ₄ O ₉	Гексагональная	6.132		25.288	2050*
Ba ₄ Dy ₂ O ₇	Тетрагональная	4.373		28.79	–
Ba ₄ Dy ₂ O ₇	Тетрагональная	6.1307		25.263	–
Ba ₃ Dy ₃ O _{7.5}	Тетрагональная	4.3879		11.939	950**

BaDy₂O₄ при нагревании до 1400 °С разлагается на Dy₂O₃ и Ba₃Dy₄O₉, который плавится конгруэнтно при 2050 °С. Ba₃Dy₃O_{7.5} неустойчив уже выше 950 °С. Данные о термической устойчивости других соединений в этой системе не приводятся. Общий вид диаграммы состояния представлен на рисунке 1.

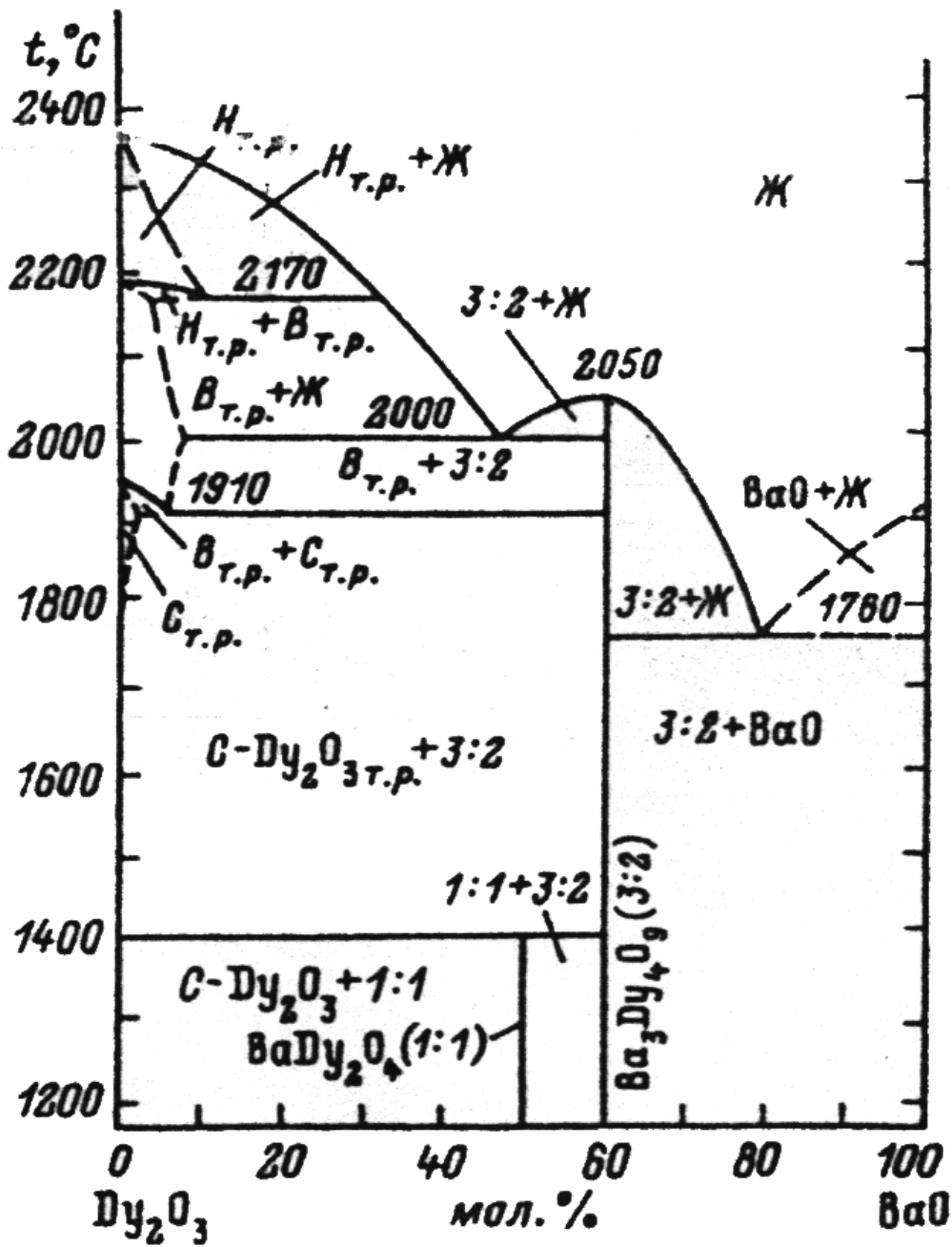


Рис.1. Диаграмма состояния системы BaO-Dy₂O₃.

Рентгенограмма $BaDy_2O_4$ имеется в международной базе порошковых рентгенографических стандартов ICDD PDF2 [2] и представлена в таблице 2.

Таблица 2. Рентгенограмма $BaDy_2O_4$.

№	D, Å	I/I ₀ , %	H	K	L
1	3.0376	66	0	4	0
2	3.0156	100	3	2	0
3	2.8952	79	1 2	2 0	1 1
4	2.5564	18	1	3	1
5	2.4084	10	3	1	1
6	2.0935	30	2	4	1
7	2.0843	24	4	0	1
8	2.0546	10	5 4	1 1	0 1
9	1.8884	12	2	6	0
10	1.7494	15	3	6	0
11	1.7368	26	6 0	0 0	0 2
12	1.7252	15	1	6	1
13	1.7192	26	5 4	4 4	0 1
14	1.7147	21	5	2	1
15	1.5081	29	6 0	4 4	0 2
16	1.5054	34	6	2	1
17	1.2281	11	6 5	7 8	0 0

2.2. Термодинамика электрохимической ячейки с твердым электролитом типа



Этот вопрос подробно разработан в статье [3]. Имеющиеся данные о взаимодействии кислорода и оксидов щелочноземельных металлов со фторидами кальция и бария свидетельствуют о незначительной растворимости MO в MF_2 и позволяет предположить, что аналогичная картина имеет место в местах контактов электродов γ' и γ'' с MF_2 . В таком случае электрохимическую ячейку, состоящую из двух оксидных электродов $\langle M_1O \rangle$ и $\langle M_2O \rangle$, двух различных по своей природе металлических потенциалотводов α' и α'' и электролита MF_2 можно изобразить в виде схемы, представленной на рисунке 2.

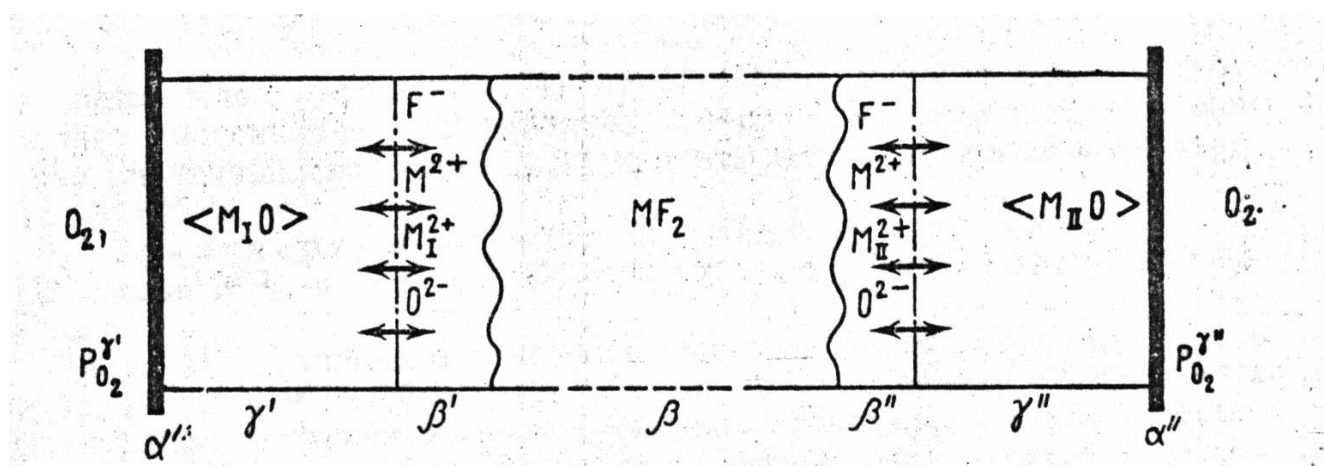


Рис.2. Схематическое изображение ячейки с электролитом MF_2 , компоненты электродов которой ограниченно растворимы в электролите и наоборот.

На этой схеме электроды представляют собой твердые растворы или равновесные смеси оксидов, обозначенные как $\langle M_1O \rangle$ и $\langle M_2O \rangle$. Химические потенциалы этих оксидов равны $\mu_{\langle M_1O \rangle}$ и $\mu_{\langle M_2O \rangle}$. Фазы β' и β'' представляют собой ограниченные твердые растворы оксидов в MF_2 , находящиеся в равновесии с соответствующими фазами электродов γ' и γ'' в местах контактов электрод/электролит. Так как растворимость кислорода и оксидов щелочноземельных металлов в MF_2 весьма мала, то это дает возможность считать, что растворение оксидов в местах контактов с электролитом практически не меняет активности MF_2 в фазах β' и β'' . И

наоборот, растворение MF_2 в оксидах не меняет их активности в электродах γ' и γ'' . Измеряемая разность потенциалов E такой электрохимической цепи будет равна сумме скачков потенциалов на границах α' / γ' , γ' / β' , β' / β , β / β'' , β'' / γ'' , γ'' / α'' . То есть
$$\underline{E = (\varphi(\alpha'') - \varphi(\gamma'')) + (\varphi(\gamma') - \varphi(\alpha')) + (\varphi(\beta'') - \varphi(\beta')) + (\varphi(\beta') - \varphi(\beta)) + (\varphi(\beta) - \varphi(\gamma'))} \quad \{1.2\}$$

Два первых члена выражения могут быть определены из условия электрохимического равновесия, когда электрохимический потенциал двух фаз на границах α' / γ' и γ'' / α'' одинаков:

$$\mu(\alpha'')_e - F\varphi(\alpha'') = \mu(\gamma'')_e - F\varphi(\gamma'')$$

$$\mu(\alpha')_e - F\varphi(\alpha') = \mu(\gamma')_e - F\varphi(\gamma')$$

Полагая $\alpha'' = \alpha' = Pt$, получим $(\varphi(\alpha'') - \varphi(\gamma'')) + (\varphi(\gamma') - \varphi(\alpha')) = (\mu(\gamma')_e - \mu(\gamma'')_e) / F \quad \{2.2\}$

Имеющиеся в настоящее время данные по электрохимическим свойствам CaF_2 и BaF_2 свидетельствуют о преимущественно **F-ионной проводимости** этих электролитов в широком интервале температур и давлений кислорода. На основании этого автор [3] предлагает следующую формулу для разности потенциалов $\varphi(\beta'') - \varphi(\beta')$:
$$\varphi(\beta'') - \varphi(\beta') = (\mu(\beta'') - \mu(\beta')) / F \quad \{3.2\}.$$

Образование фаз β' и β'' , находящихся в равновесии с электродами γ' и γ'' предполагает наличие обмена ионов между оксидами и электролитом на границах раздела фаз γ' / β' и β'' / γ'' . При рассмотрении равновесия относительно ионов O^{2-} , получается следующее выражение:

$$(\varphi(\gamma'') - \varphi(\beta'')) + (\varphi(\beta') - \varphi(\gamma')) = (\mu(\gamma'')O^{2-} - \mu(\gamma')O^{2-}) - (\mu(\beta'')O^{2-} - \mu(\beta')O^{2-}) / 2F \quad \{4.2\}$$

После подстановки {2.2}, {3.2} и {4.2} в {1.2} и соответствующих преобразований получается выражение

$$\underline{E = (\mu(\gamma'')O - \mu(\gamma')O) - (\mu(\beta'')_{<фторид M2>} - \mu(\beta')_{<фторид M1>}) - (\mu(\beta')_{<M1O>} - \mu(\beta'')_{<M2O>}) / 2F} \quad \{5.2\}$$

Отсюда следует, что в случае обратимости относительно ионов кислорода потенциал определяется тремя членами:

- Разностью химических потенциалов кислорода в электродах;
- Разностью химических потенциалов фторидов металлов в β' и β'' ;
- Разностью химических потенциалов оксидов в β' и β'' ;

Выражение {5.2} не позволяет непосредственно вычислить термодинамическое значение E ячейки, так как $\mu(\beta'')_{<фторид M2>}$ и $\mu(\beta')_{<фторид M1>}$, а также $\mu(\beta')_{<M1O>}$ и $\mu(\beta'')_{<M2O>}$ не известны и не равны друг другу, а химические потенциалы атомов кислорода в электродах ячейки не фиксированы.

Согласно принятой модели мы предполагаем, что на границах раздела фаз γ' / β' и

β' / γ' имеет место ограниченная взаимная растворимость компонентов оксидных электродов и фторидов металлов. При условии такого равновесия имеем:

$$\mu(\gamma')_{<фторид M1>} = \mu(\beta')_{<фторид M1>}$$

$$\mu(\gamma'')_{<фторид M2>} = \mu(\beta'')_{<фторид M2>}$$

$$\mu(\gamma')_{<M1O>} = \mu(\beta')_{<M1O>}$$

$$\mu(\gamma'')_{<M2O>} = \mu(\beta'')_{<M2O>}$$

В электродах значения химических потенциалов фторидов могут быть зафиксированы равными стандартным потенциалам добавлением заведомо избыточного количества соответствующих фторидов.

Тогда

$$\mu(\gamma')_{<фторид M1>} = \mu(\beta')_{<фторид M1>} = \mu^{\circ}_{<фторид M1>}$$

$$\mu(\gamma'')_{<фторид M2>} = \mu(\beta'')_{<фторид M2>} = \mu^{\circ}_{<фторид M2>}$$

$$\text{Кроме того, } \mu O = \mu^{\circ} O + RT \ln(p(O_2)) / 2$$

Тогда уравнение принимает следующий вид:

$$E = \frac{(\mu^{\circ}_{<фторид M2>} - \mu^{\circ}_{<фторид M1>}) + (\mu(\gamma')_{<M1O>} - \mu(\gamma'')_{<M2O>}) + (RT/2) \{ \ln(p(O_2) \gamma'') - \ln(p(O_2) \gamma') \}}{2F}$$

При равенстве парциальных давлений кислорода над электродами выражение принимает вид:

$$E = \frac{(\mu^{\circ}_{<фторид M2>} - \mu^{\circ}_{<фторид M1>}) + (\mu(\gamma')_{<M1O>} - \mu(\gamma'')_{<M2O>})}{2F}$$

Таким образом, можно однозначно связать измеряемый потенциал ячейки с разностью химических потенциалов оксидов на левом и правом электроде.

Если активность оксида M_1O на левом электроде равна единице и $M_1 = M_2$, имеем

$$E = \frac{(\mu^{\circ}_{M1O} - \mu(\gamma'')_{<M1O>})}{2F}$$

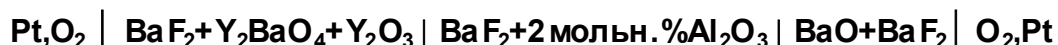
В термодинамическом эксперименте гальванические ячейки такого типа будут работать обратимо, если

1. В электроды добавлены фториды соответствующих металлов;
2. В процессе эксперимента активности фторидов на границе электрод-электролит не изменяются за счет взаимодействия последних с потенциалообразующими оксидными фазами, кислородом и примесями.
3. Давление кислорода над электродами одинаково. Для выполнения последнего условия опыты проводят в приборе с общим газовым пространством.

2.3 Определение термодинамических характеристик $BaLn_2O_4$.

Данные о термодинамических свойствах BaY_2O_4 в литературе отсутствуют.

В статье [4] объектом исследования была фаза BaY_2O_4 . Ее синтез проводили взаимодействием Y_2O_3 и BaO_2 в два этапа- сначала при 1000 °С 24 часа, а затем при 1100 °С 72 часа. Чистоту синтезированного соединения контролировали при помощи данных рентгеновской дифракции. Для определения термодинамических свойств измеряли температурную зависимость ЭДС ячейки

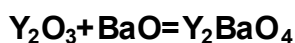


Измерения проводили в интервале 850-1250 К при помощи Pt-Rh термопары. Электрод сравнения представлял собой смесь оксида и фторида в соотношении 1:0.3, а индикаторный электрод-смесь оксидов бария, иттрия и фторида бария в соотношении 1:1:0.3.

Тогда электродные реакции можно представить следующим образом:



После линейной аппроксимации методом МНК для реакции



$$\Delta G^\circ = -nFE = -128.31 + 0.0052T (\pm 0.58 \text{ кДж/моль}).$$

В статье [5] определение термодинамических характеристик Y_2BaO_4 проводили на основании измерения зависимости от температуры ЭДС ячейки

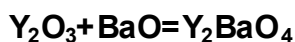


Соответственно, электродные процессы $0.5O_2 + BaF_2 + ZrO_2 + 2e = BaZrO_3 + 2F^-$ и $0.5O_2 + BaF_2 + Y_2O_3 + 2e = Y_2BaO_4 + 2F^-$



Интервал температур 974-1222 К. Синтез Y_2BaO_4 проводили при 1100 °С взаимодействием Y_2O_3 и $BaCO_3$. Мольные соотношения $Y_2O_3:Y_2BaO_4:BaF_2$ и $BaF_2:BaZrO_3:ZrO_2$ равнялись по 2:1:4 соответственно.

С использованием термодинамических данных, полученных Левицким в работе [3] для образования $BaZrO_3$ из соответствующих оксидов, и линейной аппроксимации авторы рассчитали ΔG° для реакции

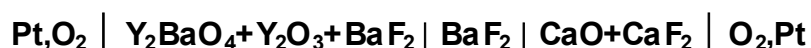


$$\Delta G^\circ = -nFE = -120.1 + 0.0041T (\pm 0.4 \text{ кДж/моль}).$$

Видно, что данные статей [4] и [5] хорошо согласуются между собой, отмечается также

чрезвычайно малый вклад энтропийного члена, по порядку величины сопоставимый с энтропией смешения соответствующих оксидов.

Однако, данные [6] совершенно не согласуются с данными статей [4] и [5]. В этом случае для определения термодинамических характеристик Y_2BaO_4 использовали зависимость от температуры в интервале 900-1100°C ЭДС ячейки



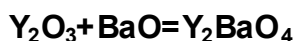
Электродные процессы $0.5O_2 + BaF_2 + Y_2O_3 + 2e = Y_2BaO_4 + 2F^-$ и $0.5O_2 + CaF_2 + 2e = CaO + 2F^-$



Синтез смеси $Y_2BaO_4 + Y_2O_3$ проводили из карбоната бария и оксида иттрия при 1000°C, чистоту продуктов контролировали методом РФА. Измерения ЭДС осуществляли в потоке очищенного аргона, после окончания эксперимента контролировали фазовый состав образца. Совпадение параметров элементарной ячейки Y_2BaO_4 до и после опыта дало возможность утверждать об отсутствии кислородной нестехиометрии в этом соединении. Полученные данные аппроксимировались линейной зависимостью и комбинировались с установленной этими же авторами в [7] зависимостью от температуры ЭДС ячейки



В результате для реакции



получено следующее выражение

$$\Delta G^\circ = -35.6 + 0.0012T \ (\pm 0.9 \text{ кДж/моль}).$$

Возможными причинами несовпадения результатов могут быть:

- В статье [4] в состав электрода сравнения входит BaO, который отличается высокой гигроскопичностью и агрессивностью по отношению к платиновым контактам при высоких температурах;
- В статье [5] использовался электрод сравнения на основе цирконата бария, в котором равновесие при температурах, далеких от температуры плавления, устанавливается крайне медленно.

Авторы статьи [8] определяли термодинамические характеристики Ln_2BaO_4 (где $Ln = Nd, Sm, Eu$ и Gd) аналогично тому, как это делалось в работе [4] за исключением того, что температурный интервал составлял 1050-1150 К. Полученные данные приводятся в виде таблицы для температуры 1100 К.

Таблица 2. Термодинамические характеристики Ln_2BaO_4 .

Ln	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль
Nd	93
Sm	110
Eu	98
Gd	97

В работе [9] для Nd_2BaO_4 получены совершенно иные результаты. В этом случае для определения термодинамических характеристик Nd_2BaO_4 использовали зависимость от температуры в интервале 1040-1170К ЭДС ячейки



Электродные процессы $0.5O_2 + BaF_2 + Nd_2O_3 + 2e = Nd_2BaO_4 + 2F^-$ и $0.5O_2 + CaF_2 + 2e = CaO + 2F^-$.



Синтез смеси $Nd_2BaO_4 + Y_2O_3$ проводили из карбоната бария и оксида неодима сначала при 1150°C, затем при 1400°C, чистоту продуктов контролировали методом РФА. Измерения ЭДС осуществляли как в потоке очищенного аргона, так и в токе кислорода, после окончания эксперимента контролировали фазовый состав образца. Совпадение параметров элементарной ячейки Nd_2BaO_4 до и после опыта дало возможность утверждать об отсутствии кислородной нестехиометрии в этом соединении и обрабатывать результаты двух опытов совместно. Полученные данные аппроксимировались линейной зависимостью и комбинировались с установленной этими же авторами в [7] зависимостью от температуры ЭДС ячейки



В результате для реакции $Y_2O_3 + BaO = Y_2BaO_4$ получено следующее выражение

$$\Delta G^\circ = -30.4 + 0.0012T (\pm 0.9 \text{ кДж/моль}).$$

Видно, что при $T=1100 \text{ K}$ $\Delta G^\circ = -29.08 \text{ кДж/моль}$. Попытка воспроизвести выполненные в [8] измерения дали плохо воспроизводимые значения, отличавшиеся в несколько раз от описанных в [8]. Кроме того, большое отрицательное значение $\Delta G^\circ(Nd_2BaO_4)$ плохо согласуется со слабой устойчивостью этой фазы во влажной атмосфере. Возможной причиной некорректности полученных в [8] данных является слишком низкая температура, в результате чего не удалось достигнуть равновесия в электроде сравнения и соотнести измеряемые значения ЭДС с реальными процессами, протекающими в гальваническом элементе.

3. Экспериментальная часть.

3.1. Синтез образцов.

Синтез равновесной смеси BaDy_2O_4 и Dy_2O_3 осуществляли твердофазным способом. Исходные вещества- BaCO_3 (ч.д.а.) и Dy_2O_3 (99.9%). Реактивы предварительно прокаливали-карбонат бария при 400°C , а оксид диспрозия при 900°C . Для прокаливания и отжига использовали печь Naberthem с программируемым температурным режимом. Взвешивание проводили на весах Sartorius с точностью до 0.0001 г. Смесь BaCO_3 и Dy_2O_3 в соотношении 1:2 гомогенизировали в кварцевой ступке под ацетоном до полного его испарения и прессовали в таблетки при помощи пресса Carver. Отжиг проводили в три этапа(48 часов при 950°C , 144 часа при 1150°C и 72 часа при 1400°C)с промежуточным перетиранием образца на каждом этапе. Рентгенофазовый анализ показал наличие в смеси BaDy_2O_4 и Dy_2O_3 .

3.2. Исследование термодинамических свойств методом ЭДС.

Принципиальная схема электрохимической ячейки, используемой в настоящей работе, имеет следующий вид:



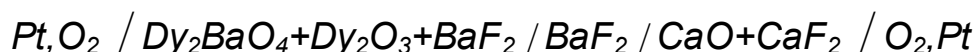
Использование равновесной смеси CaO-CaF_2 в качестве электрода сравнения вместо смеси BaO-BaF_2 (что упростило бы расчет термодинамических функций) обусловлено высокой гигроскопичностью оксида бария и его агрессивностью по отношению к платиновым контактам при высоких температурах, а также возможностью образования твердого раствора BaO_{1-x} при проведении опытов в атмосфере кислорода. Все электроды предварительно прокаливали в вакууме (10^{-5} Па) при 900°C в течение суток. В качестве твердого электролита использовали шлифованные монокристаллы фторида бария толщиной 3-4 мм. Измерения температуры проводили в потоке ($1 \text{ см}^3/\text{мин}$) кислорода, поступавшего из баллона и осушенного пропусканием через колонку с P_2O_5 , при помощи термопары, изготовленной из сплава Pt-Rh. Значения ЭДС считывались с цифрового табло универсального вольтметра В7-21, действие которого основано на сведении к нулю тока в цепи.

Общая схема установки представлена на рисунке 3.

Рис.3. Схема установки для измерения зависимости ЭДС от температуры.

Электрохимическая ячейка собирается в специальном кварцевом зажиме, состоящем из внешней кварцевой пробирки 1 с плоским дном, с окошком 2 в нижней части для сборки ячейки и расширением в верхней части и внутреннего штока 3 с расширением в верхней части. Электрохимическая ячейка 6, состоящая из таблеток исследуемого электрода, электролита и электрода сравнения, собирается на платиновой пластинке-токосъемнике, соединенной с платиновой проволокой 4, служащей потенциалоотводом, и прижимается штоком, имеющим такой же потенциалоотвод 5. Стальная пружина 7, шайба 8 и скоба 9, вставляемая в отверстие в верхней части внешней пробирки, обеспечивают такое крепление штока, при котором ячейка находится под небольшим давлением, что создает надежный контакт между таблетками ячейки и потенциалоотводом. Собранный ячейка подвешивается к головке 10 реактора, при этом потенциалоотводы присоединяются к молибденовым 11,12, впаянным в головку термопары. Длина термопары 13 подгоняется так, чтобы ее спай упирался в дно штока. При помощи кварц-молибденовых переходов 15,16 реактор соединяется с системой подачи газа. Реактор нагревается в печи 18. Между реактором и спиралью нагревателя помещается заземленный экран из жаропрочной стали 19, предохраняющий ячейку от возникновения случайных наведенных потенциалов. Равновесные значения ЭДС устанавливались приблизительно через 10 часов после запуска кислорода в начале опыта и через 3-4 часа после изменения температуры в ходе опыта. Время работы ячейки составляет не более 4 суток, после чего наблюдается необратимое падение ЭДС, вызванное, вероятно, изменением электрофизических свойств электролита за счет образования ВаО. В рамках данной работы время выдержки составляло от двух до десяти часов с момента установления равновесия. Полученные данные представлены в таблице 4.

Таблица 4. Зависимость ЭДС от температуры для ячейки



№ опыта	T, K	E, мВ	Выдержка, часов
1	1101	162.6	10
2	1123	164.8	2
3	1112	166.7	10
4	1089	166.0	3
5	1064	163.6	5
6	1040	159.7	8
7	1058	163.0	2
8	1079	165.3	8
9	1103	166.3	2
10	1129	167.6	5
11	1149	169.2	4
12	1172	170.3	2
13	1161	169.4	5
14	1140	167.6	3

Обработав полученные данные методом наименьших квадратов, получили следующую аналитическую зависимость E(мВ) от T(K)

$$E(\pm 3.5) = (91.5 \pm 10.17) + (67.1 \pm 9.17) 10^{-3} T$$

3.3. Рентгенофазовый анализ.

Фазовый состав образцов исследовали при помощи метода дифракции рентгеновских лучей. Съёмку рентгенограмм проводили в лаборатории неорганической кристаллохимии в камере Гинье. В качестве рентгеновского излучения использовалось SiK_{α} -излучение, в качестве монохроматора-монокристалл кварца, внутренним стандартом служил металлический германий. Регистрация дифракционных лучей производилась при помощи фотопластинки. Промер рентгенограммы выполнен на компараторе ИЗА-2, индцирование и уточнение параметров элементарной ячейки проведено в программе Powder2 с помощью методички [10]. Для сравнения экспериментальных данных с имеющимися в литературе использовались материалы

международной базы порошковых рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Анализ показал, что фазовый состав электродной смеси ($Dy_2BaO_4+Dy_2O_3$) после измерения ЭДС полностью совпадает с исходным. Результаты РФА представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты РФА смеси $Dy_2BaO_4+Dy_2O_3$ после эксперимента.

Dy_2BaO_4 , # 42-1495

Dy_2O_3 , # 22-0612

№	D, Å	h	k	l	h	k	l
1	4.350				2	1	1
2	3.081				2	2	2
3	3.039	0	4	0			
4	3.016	3	2	0			
5	2.896	1	2	1			
6	2.669				4	0	0
7	2.552	1	3	1			
8	2.090	2 4	4 0	1 1			
9	1.885				4	4	0
10	1.731	6	0	0			
11	1.715	5 4 5	4 4 2	0 1 1			
12	1.603				6	2	2
13	1.507	6 0 6	4 4 2	0 2 1			

Параметры элементарных ячеек Dy_2BaO_4 и Dy_2O_3 после измерения зависимости ЭДС ячейки от температуры приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6. Параметры элементарной ячейки Dy_2BaO_4 ,
пространственная группа $Pn\bar{a}m$

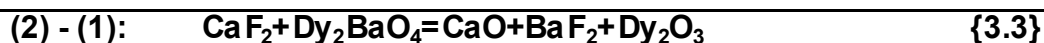
Параметр	После эксперимента	Из ICDD PDF2	Из [1]
A	10.414(3)	10.42	10.415
B	12.154(5)	12.15	12.146
C	3.472(2)	3.473	3.474

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки Dy_2O_3 , пространственная группа $Ia\bar{3}$

	После эксперимента	Из ICDD PDF2
A	10.669(4)	10.66

3.4. Расчет термодинамических характеристик Dy_2BaO_4 .

Совпадение экспериментальных параметров элементарных ячеек после измерения ЭДС и литературных данных указывает на отсутствие кислородной нестехиометрии в соединении и позволяет записать электродные процессы и суммарную потенциалообразующую реакцию следующим образом:



Энергия Гиббса потенциалообразующей реакции связана с измеряемыми значениями ЭДС формулой:

$$\Delta G^0 = -2FE, \text{ где } F - \text{ число Фарадея (96487 Кл/г-экв)}$$

$$\Delta G^0 \pm 0.7 \text{ (кДж/моль)} = -(17.6 \pm 2.0) - (12.9 \pm 1.8) 10^{-3} T$$

Для расчета температурной зависимости энергии Гиббса образования фазы $BaDy_2O_4$ необходимо знать также ΔG^0 обменной реакции:

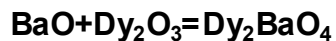


Для уменьшения систематической ошибки мы использовали не справочные данные для реакции {4.3}, а результаты расчета энергии Гиббса этой реакции по результатам измерений ЭДС ячейки:



$$\Delta G^0 \pm 0.8 (\text{кДж/моль}) = -(66.7 \pm 2.6) + (7.0 \pm 2.7) 10^{-3} T$$

Комбинируя реакции {3.3} и {4.3}, получаем реакцию образования Dy_2BaO_4 из оксидов:



$$\text{Соответственно, } \Delta G^0 \pm 1.1 (\text{кДж/моль}) = -(49.1 \pm 3.3) + (19.9 \pm 3.2) 10^{-3} T$$

4. Обсуждение результатов.

Таблица 8. Сопоставление ΔG^0 при 1100 К для реакции $BaO + Ln_2O_3 = Ln_2BaO_4$.

Ln	$-\Delta G^0$, кДж/моль	Ссылка
Y	120	[5]
Nd	93	[8]
Sm	110	[8]
Eu	98	[8]
Gd	97	[8]
Y	22	[6]
Nd	19	[9]
Dy	27	Наст. работа

Таким образом, данные, полученные в рамках настоящей работы, хорошо согласуются с результатами более ранних исследований соответствующих соединений иттрия и неодима, выполненных в лаборатории химической термодинамики М. Л. Ковбой и Ю. Я. Сколисом с сотрудниками. В то же время эти результаты в несколько раз меньше тех, что были получены в работах [5] и [8]. Возможные причины этого уже обсуждались в статьях [6] и [9]. Поэтому наиболее целесообразно сопоставлять результаты настоящей работы с данными [6] и [9].

Таблица 9. Сопоставление выражений для ΔG^0 реакции $BaO + Ln_2O_3 = Ln_2BaO_4$, полученных в лаборатории химической термодинамики.

Ln	ΔG^0 , кДж/моль.
Y	$-35.6 + 0.0012T$
Nd	$-30.4 + 0.0012T$
Dy	$-49.1 + 0.0020T$

Для интерпретации полученных результатов наиболее целесообразно сопоставить данные ионных кристаллохимических радиусов, взятые из [11].

Таблица 10. Кристаллохимические ионные радиусы Ln.

Ln	R, Å
Y	0.92
Nd	1.04
Dy	0.92

Таким образом, при переходе от Nd к Dy, сопровождающемся уменьшением кристаллохимического ионного радиуса из-за лантанидного сжатия, уменьшается энтальпийная и увеличивается энтропийная составляющая изменения стандартной энергии Гиббса для реакции образования Ln_2BaO_4 из оксидов. То, что данные по иттрию не совсем укладываются в эту зависимость, возможно, связано с тем, что последний, в отличие от неодима и диспрозия, d-элемент, поэтому прямое сопоставление его с f-элементами даже в случае значительного кристаллохимического сходства может оказаться не совсем корректным.

5. Выводы.

1. При помощи твердофазной реакции BaCO_3 с Dy_2O_3 синтезирована фаза Dy_2BaO_4 .
2. Исследована зависимость ЭДС от температуры для ячейки



3. Полученные данные аппроксимировались линейной зависимостью и использовались для расчета изменения стандартной энергии Гиббса образования Dy_2BaO_4 .
4. Проведено сопоставление найденной величины с литературными данными для других лантанидов и иттрия.

6.Список литературы.

1. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Под ред. Р. Г. Гребенщикова, т.6, с. 336. С-П., Наука:1997.
2. ICDD PDF2, карточки #42-1495 и #22-0612.
3. В. А. Левицкий. Некоторые перспективы применения метода ЭДС со фтор-ионным электролитом для термодинамического исследования тугоплавких двойных оксидных соединений. Вестн. моск. ун-та. Сер. химия, 1978, т. 19, № 2, стр. 107-126.
4. G. M. Kale and K. T. Jacob. Phase relations and thermodynamic properties of compounds in the pseudobinary system BaO-Y₂O₃. Solid State Ionics, 1989, v. 34, p. 247-252.
5. A. M. Azad and O. M. Sreedharan. Thermodynamic stability of Y₂BaO₄ by CaF₂-based e. m. f. measurements. Journal of Materials Science Letters, 1989, v. 8, p. 67-68.
6. Ю. А. Сколис и С. Ф. Пашин. Термодинамические свойства BaY₂O₄. Журнал физической химии, 2001, № 11(в печати).
7. Ю. А. Сколис, С. Ф. Пашин, М. Л. Ковба. Сверхпроводимость: физ., хим., техника. 1990, т. 3, №12, с. 2792.
8. R. Subasri and O. M. Sreedharan. Thermodynamic stabilities of Ln₂BaO₄ (Ln=Nd, Sm, Eu or Gd) by CaF₂-based Emf measurements. Journal of Alloys and Compounds, 1998, v. 274, p. 153-156.
9. Ваховская З. С., Ковба М. Л., Успенская И. А. Термодинамические свойства BaNd₂O₄. Журнал физической химии, 2001, №11(в печати).
10. Р. В. Шпанченко и М. Г. Розова. Рентгенофазовый анализ. С. 2-7, М., 1998.
11. R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides.

7.Содержание.

1. Введение	2
2. Литературный обзор	3
<u>2.1. Фазовая диаграмма системы Ba-Dy-O</u>	3
<u>2.2. Термодинамика электрохимической ячейки с твердым электролитом типа MF₂</u>	6
<u>2.3. Определение термодинамических характеристик BaLn₂O₄</u>	9
3.Экспериментальная часть	11
<u>3.1.Синтез образцов</u>	11
<u>3.2.Исследование термодинамических свойств методом ЭДС</u>	12
<u>3.3.Рентгенофазовый анализ</u>	15
<u>3.4.Расчет термодинамических характеристик Dy₂BaO₄</u>	17
4.Обсуждение результатов	19
5.Выводы	21
6.Список литературы	22
7.Содержание	23