

УДК 536.63

Высокотемпературная теплоемкость бората меди

Л.Т. Денисова^{а*}, В.М. Денисов^а,
К.А. Саблина^б, Л.Г. Чумилина^а,
Г.С. Патрин^{а,б}, Л.А. Иргюго^а

^а Сибирский федеральный университет,

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50/38

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

Получены экспериментальные значения теплоемкости бората меди в температурном интервале 380–1020 К. По этим данным рассчитаны термодинамические функции.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические свойства, борат меди.

Введение

Интерес к комплексному изучению свойств оксидных соединений меди возрос после обнаружения их низкотемпературного магнетизма [1-5]. Равновесная диаграмма состояния системы $B_2O_3 - CuO$ характеризуется наличием трех химических соединений: CuB_2O_4 , $Cu_3B_2O_6$ и CuB_8O_{13} [6]. Первые два конгруэнтно плавящиеся соединения при температурах 1283 и 1273 К соответственно. Третье соединение CuB_8O_{13} инконгруэнтно плавится при 1023 К. Из них наиболее изученным является метаборат меди CuB_2O_4 [1, 2, 5–9]. Для соединения $Cu_3B_2O_6$ работ, посвященных изучению его свойств, крайне мало [3, 4, 6, 10, 11], тогда как для CuB_8O_{13} они вообще отсутствуют.

Согласно [4] соединение $Cu_3B_2O_6$ обладает квазидвумерной кристаллической структурой. Кроме того, ему присуща исключительная химическая и тепловая стабильность. Некоторые его свойства при низких температурах изучены в работах [3, 4]. Так, например, теплоемкость измерена в температурном диапазоне 1,8–27 К. В то же время изучения свойств $Cu_3B_2O_6$ при высоких температурах, насколько нам известно, не проводилось. Целью настоящей работы является измерение высокотемпературной теплоемкости и расчета по этим данным термодинамических свойств $Cu_3B_2O_6$.

Результаты и их обсуждение

Монокристаллы $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, содержащего 70 мол. % CuO и 30 мол. % B_2O_3 . В целом методика выращивания этих монокристаллов подобна описанной в работе [3]. Кристаллы интенсивного зеленого цвета извлекали механическим способом. Рентгеновский анализ выращенных монокристаллов показал, что они кристаллизуются в триклинной сингонии с пространственной группой $P1$ с параметрами $a = 3,346$, $b = 19,701$, $c = 19,598$ Å, $\alpha = 88,84^\circ$, $\beta = 69,83^\circ$, $\gamma = 69,93^\circ$. Это согласуется с данными [3] и достаточно близко к результатам работы [6].

Измерение теплоемкости C_p проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH) аналогично [12, 13].

Влияние температуры на теплоемкость кристаллов $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ показано на рис. 1. Из этих результатов следует, что в интервале температур 380–1020 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p(T)$ нет каких-либо экстремумов. Полученные данные в изученном интервале температур могут быть описаны следующим уравнением (в единицах Дж·моль⁻¹·К⁻¹):

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2} = 176,8 + 72,27 \cdot 10^{-3}T - 13,71 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Сравнить полученные результаты с другими данными не представлялось возможным из-за их отсутствия. Как указано выше, имеющиеся такие данные в единственной работе [4] получены для очень низких температур (на графике представлено до 15 К). В то же время для системы $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$ высокотемпературная теплоемкость исследована для метабората меди CuB_2O_4 [9]. Можно отметить, что молярная теплоемкость $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ при одинаковых температурах выше таковой для CuB_2O_4 . Выше для $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и значение нормализованной молярной теплоемкости $C_p^* = C_p^\circ / s$, где s – число атомов в формульной единице $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ($C_p^*(\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6) = 16,62$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $C_p^*(\text{CuB}_2\text{O}_4) = 13,32$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [9]).

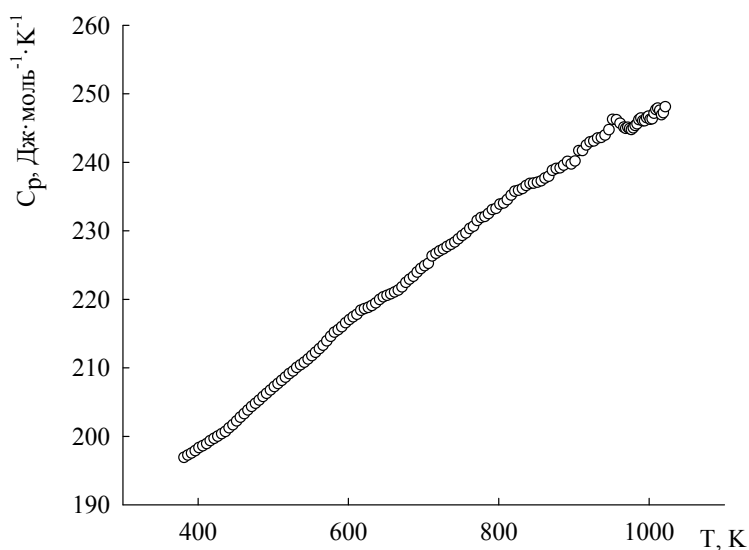


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$

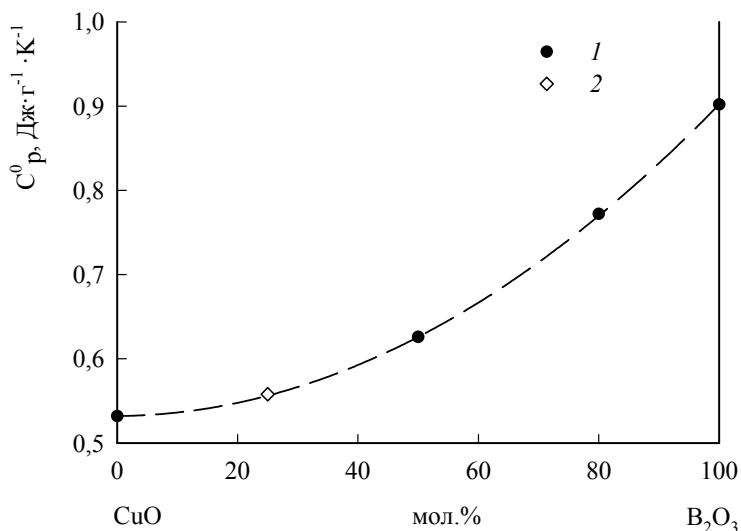


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости от состава системы CuO – B₂O₃: 1 – [9]; 2 – настоящая работа

Тем не менее значения теплоемкости для Cu₃B₂O₆ во всем исследованном интервале температур не превышают классический предел Дюлонга – Пти $3R_s$, где R – универсальная газовая постоянная. Тогда как для CuB₂O₄ экспериментальные значения теплоемкости превышают этот предел при температурах выше 930 К.

В работе [9] предположено, что для системы CuO – B₂O₃ имеется корреляция между составом образующихся оксидов и их удельной теплоемкостью C_p^0 . По полученной зависимости сделана оценка $C_p^0(\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6) = 0,56 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, что достаточно хорошо совпадает со значением, полученным нами экспериментально (0,58 Дж·г⁻¹·К⁻¹). Это может свидетельствовать о том, что корреляция между составом системы CuO – B₂O₃ и удельной теплоемкостью действительно имеется (рис. 2).

Расчет $C_p^0(\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6)$ аддитивным методом Неймана–Копа [14] с использованием исходных данных $C_p^0(\text{CuO})$ и $C_p^0(\text{B}_2\text{O}_3)$ [15, 16] дает значение C_p^0 на 3,8 % выше экспериментального.

С использованием известных термодинамических уравнений, связывающих теплоемкость C_p с функциями энтропии и энтропии, на основании уравнения (1) рассчитаны изменения энтальпии $H_T^0 - H_{298}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{298}^0$:

$$H_T - H_0 = \int C_p(T) dT, \quad (2)$$

$$S_T - S_0 = \int \frac{C_p(T)}{T} dT. \quad (3)$$

Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица. Молярная теплоемкость и термодинамические функции $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$

T, K	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H_T^\circ - H_{380}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$S_T^\circ - S_{380}^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
380	196,92	-	-
400	198,33	3,919	10,05
450	202,23	13,91	33,59
500	207,24	24,16	55,19
550	211,77	34,65	75,18
600	217,02	45,36	93,81
650	220,57	56,29	111,3
700	224,89	67,41	127,8
750	229,30	78,74	143,4
800	233,87	90,27	158,3
850	237,08	102,0	172,5
900	240,16	113,9	186,1
950	246,26	126,0	199,2
1000	246,24	138,3	211,8
1020	248,09	143,3	216,7

Список литературы

1. Петраковский Г.А., Саблина К.А., Великанов Д.А. и др. Слабый ферромагнетизм в метаборате меди CuB_2O_4 // ФТТ. 1999. Т. 41. № 7. С. 1267–1271.
2. Александров К.С., Сорокин Б.П., Глушков Д.А. и др. Электромеханические свойства и анизотропия распространения акустических волн в метаборате меди CuB_2O_4 // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 42–45.
3. Петраковский Г.А., Саблина К.А., Воротынов А.М. и др. Синтез и магнитные свойства монокристаллов $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 677–679.
4. Петраковский Г.А., Безматерных Л.Н., Баюков О.А. и др. Магнитная структура и магнитные возбуждения в двумерной спиновой системе $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ // ФТТ. 2007. Т. 49. № 7. С. 1255–1259.
5. Anantharamulu N., Kumar B.V., Devi V.R. et al. Preparation and characterization studies of metaborates, $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2\text{O}_4$ (M = Ni, Cu and Mn; x = 0, 0,1 and 0,5) // Bull. Mater. Sci. 2009. V. 32. № 4. P. 421–430.
6. Шустер Н.С., Зейналова Х.Л.К., Заргарова М.И. Система $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ // ЖНХ. 1990. Т. 34. № 1. С. 266–268.
7. Удод Л.В., Саблина К.А., Панкрац А.И. и др. Синтез и магнитные свойства кристаллического и аморфного CuB_2O_4 // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 11. С. 1356–1364.
8. Martienez–Ripoll M., Martienez–Carrera S., Garcia–Blanco S. The crystal structure of copper metaborate CuB_2O_4 // Acta Crystallogr. 1991. V. 27. P. 677–679.
9. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А. и др. Высокотемпературная теплоемкость метабората меди CuB_2O_4 // ФТТ. 2012. Т. 54. № 10. С. 2012–2014.

10. Kudo K., Nogi T., Koike Y. et al. Anisotropic magnetic properties and anomalous thermal conductivity in the bc plane of the quasi-two-dimensional spin system $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$: Relation between the thermal conductivity and the spin state in magnetic fields // *J. Phys. Soc. Jap.* 2003. V. 72. № 3. P. 569–575.

11. Kuratieva N.V., Mikhailova D., Ehrenberg H. A new polymorph of $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ // *Acta Cryst.* 2009. V. C65. P. i85–i86.

12. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Биронт В.С. Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.

13. Денисов В.М., Иртыго Л.А., Денисова Л.Т., Иванов В.В. Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ // *ТВТ.* 2010.Т. 48. № 5. С. 790–792.

14. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / УрО РАН. Екатеринбург, 1997. 228 с.

15. Физико-химические свойства окислов: Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия. 1978. 472 с.

16. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estimation of capacities of solid mixed oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27–46.

High-Temperature Heat Capacity of Copper Borate

**Liubov T. Denisova^a, Viktor M. Denisov^a,
Klara A. Sablina^b, Liubov G. Chumilina^a,
Gennadiy S. Patrin^{a,b} and Liliya A. Irtyugo^a**

^a *Siberian Federal University,*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b *Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,*

50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

This paper reports experimental data obtained on the heat capacity of copper borate within the 380 – 1020 K temperature range. The thermodynamic functions have been calculated using this data.

Keywords: heat capacity, thermodynamic properties, copper-Borate.
