

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

*Azərbaycan Xalq Cümhuriyyətinin
100 illik yubileyinə həsr olunur*

TƏTBİQİ FİZİKA VƏ ENERGETİKANIN
AKTUAL MƏSƏLƏLƏRİ

BEYNƏLXALQ ELMİ KONFRANSIN

MATERİALLARI

(24-25 may 2018-ci il)

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ
ACTUAL ISSUES APPLIED PHYSICS AND OF ENERGY

SUMQAYIT-2018

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

*Azərbaycan Xalq Cümhuriyyətinin
100 illik yubileyinə həsr olunur*

TƏTBİQİ FİZİKA VƏ ENERGETİKANIN
AKTUAL MƏSƏLƏLƏRİ
BEYNƏLXALQ ELMİ KONFRANSIN
MATERİALLARI

24-25 may 2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
СУМГАИТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*Посвящается 100-летию юбилею
Азербайджанской Демократической Республики*

МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ
ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ

24-25 мая 2018

MINISTRY OF EDUCATION OF AZERBAIJAN REPUBLIC
SUMGAIT STATE UNIVERSITY

*Is dedicated to 100th anniversary
of Azerbaijan Democratic Republic*

MATERIALS
INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE FOR THE
ACTUAL ISSUES APPLIED PHYSICS AND OF ENERGY

24-25 may 2018

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ $TmCl_3 \cdot 6H_2O$
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 298–427 К**

Козьма А. А.

Ужгородский национальный университет

Гидраты хлоридов лантаноидных металлов ($LnCl_3 \cdot xH_2O$) вызывают определенный научный интерес благодаря ряду ценных свойств (люминесцентных, каталитических и др.), что позволяет их активно использовать, в том числе и в современных нанотехнологиях [1-3]. К одним из наименее изученных среди этих веществ относится гексагидрат трихлорида тулия $TmCl_3 \cdot 6H_2O$. Например, в литературных источниках не обнаружены данные по его теплоемкости. Поэтому целью данной работы было прогнозирование изобарной теплоемкости C_p для $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ в температурном интервале 298–427 К.

Автором представленного доклада разработан способ оценки изобарной теплоемкости для некоторых кристаллических гидратов при 298,15 К. Основой для этой разработки послужили данные из [4-7].

В результате использования авторского способа, для $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ при комнатной температуре получена величина $C_p = 352,69$ Дж/(моль×К). Для сравнения, в таблице приведены литературные данные изобарной теплоемкости гидратных хлоридов наиболее близких к Тулию (Tm) элементов Эрбия (Er) и Иттербия (Yb), а также рассчитанные авторским способом величины их C_p .

Таблица 1.

Сравнение различных данных по C_p для $LnCl_3 \cdot 6H_2O$, где Ln – Er, Yb, Tm
(при 298,15 К и нормальном атмосферном давлении)

Соединение	C_p , Дж/(моль×К) (литературные данные [8, 9])	C_p , Дж/(моль×К) (расчетные величины)	Отклонение, %
$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	346 [8]	353,06	2,04
	343,092 [9]		2,91
$YbCl_3 \cdot 6H_2O$	341 [8]	350,35	2,74
$TmCl_3 \cdot 6H_2O$	–	352,69	–

Как видно из таблицы, для $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ получен промежуточный результат C_p по сравнению с «соседними» $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ и $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, что вполне ожидаемо для схожих в свойствах соединений. Отметим, что отклонение для известных величин составляет менее 3 %. Такой результат для расчетного способа вполне допустим, ведь лучшие из современных экспериментальных методов дают точность в пределах 1–3 % [10].

Следующей задачей данной работы была попытка оценки C_p для $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ в температурном интервале 298–427 К. Из [8] известно, что данный кристаллогидрат термически стабилен до температуры 427 К, после достижения которой начинаются фазовые преобразования. Среди соединений ряда $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (где Ln – Er, Yb, Tm) только для $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ известна температурная зависимость изобарной теплоемкости в интервале 298–600 К [9]. Эти данные в настоящей работе использовались как базовые для прогнозирования C_p рассматриваемого аналога $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ при 298–427 К.

В труде [9] нет уравнения $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ для описания зависимости его C_p от абсолютной температуры. В связи с этим, в данной работе предпринята попытка выведения соответствующего выражения. Такая задача довольно сложная, ведь некоторые классические подходы, которые дают хорошие результаты для безводных соединений, непригодны для кристаллогидратов [11]. Тем не менее, в результате проведенной работы предложено уравнение (1):

$$C_p = 343,09 + 12 \cdot 10^{-3} T - 3,9 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (1),$$

где T – абсолютная температура, К.

Это выражение проверяли для пяти температур: 298, 300, 400, 500 и 600 К. В результате установлено, что максимальное отклонение от данных [9] не превышает 0,24 %, а среднее близко к величине 0,1 %.

В связи с этим предложено соответствующее уравнение для $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ (2):

$$C_p = 352,69 + 12 \cdot 10^{-3} T - 3,9 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (2).$$

За этим выражением (2) C_p для $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ при 427 К равна величине 355,68 Дж/(моль×К).

Таким образом, впервые для тулий (III) хлорида гексагидрата $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ спрогнозирована изобарная теплоемкость в температурном интервале 298–427 К. Представленные результаты дают основания утверждать, что расчетные величины являются достаточно точными, а использованный способ оценки при комнатной температуре не уступает известным экспериментальным методам.

Список литературы

1. Rabor J.B., Yoshidome T., Mitsushio T., Yoshida K., Sarno B.J. and Higo M. Luminescence Spectral Changes of Solid $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ Under *N, N*-Dimethylformamide and Methanol Vapors. *IJAK*. 2013, 3(3), 159–181.
2. Prabhat Bhat, Gomathi Shridhar, Savita Ladage, Lakshmy Ravishankar. An eco-friendly synthesis of 2-pyrazoline derivatives catalysed by $CeCl_3 \cdot 7H_2O$. *J. Chem. Sci.* 2017, 129(9), 1441–1448.
3. Nur Atiqa Bt Rahmat, Hairul Azhar Abd Rashid, H.Y. Wong and Mukter Zaman. Investigation of the Characteristics of Thulium Doped Alumina Nanoparticles for Applications in Silica-Based Fibers. *Am. J. Appl. Sci.* 2017, 14(1), 150–156.
4. Сокольский Ю.М. Числа осцилляторов в кристаллах сложных химических веществ. *Журн. физ. химии*. 1982, 56(3), 722–724.
5. Сокольский Ю.М. Расчет тепловых свойств солей с оксианионами. *Неорг. материалы*. 1983, 19(1), 120–122.
6. Сокольский Ю.М. О расчете теплоемкости кристаллов сложных химических веществ. *Неорг. материалы*. 1986, 22(6), 1051–1053.
7. Козьма А.А. Про хвильові числа валентних коливань хімічних зв'язків метал–оксиген у неорганічних солях із оксоаніонами. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2015, 1(33), 18–21.
8. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: *Химия*, 1983. С. 392.
9. Barin I. (in collab. with Platzki G.). Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: *VCH*, 3 ed., 1995. P. 1885.
10. Smith A.L., Griveau J.-C., Colineau E., Raison P.E., Konings R.J.M. Low temperature heat capacity of α - Na_2NpO_4 . *Thermochim. Acta*. 2015, 617, 129–135.
11. Козьма А.А. Про застосовність методу Келлога-Кубашевського для визначення температурної залежності теплоємності $CeCl_3 \cdot 7H_2O$. *Міжнар. наук.-практ. конф. «Перспективні напрямки наукової думки», 18 квітня 2018 р., Тернопіль, Україна: зб. наук. праць «ЛОГОС»*. 2018, 6, 101–103.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ СЕЛЕНИДОВ ТАЛЛИЯ

Козьма А. А., Переш Е. Ю., Барчий И. Е., Сабов М. Ю.

Ужгородский национальный университет

Термоэлектрическое преобразование тепла в электричество относится к сфере альтернативной энергетики, которая с каждым днем ставится все более актуальной. Одним из важных направлений поиска новых термоэлектрических материалов служит синтез и изучение свойств образцов, содержащих таллий. Введение тяжелых атомов этого элемента в структуру полупроводниковых сплавов позволяет увеличивать их термоэлектрическую мощность ($\alpha^2\sigma$) и снижать теплопроводность (χ). Принимая во внимание, что термоэлектрическая добротность (Z_T) рассчитывается из выражения $Z_T = \alpha^2\sigma\chi^{-1}$, вполне оправданным видится появление высокоэффективных преобразователей энергии среди таллийсодержащих материалов [1-4].

В данной работе представлены величины термоэлектрической добротности для некоторых сплавов (индивидуальных соединений, твердых растворов и эвтектических композиций), которые реализуются в системе $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$.

Научной основой поиска новых материалов служат диаграммы состояния соответствующих систем, которые позволяют выявить наиболее перспективные составы для термоэлектрического исследования [5, 6]. Характер физико-химического взаимодействия компонентов в квазитройной системе $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ изучен в работах [7-14]. Эти результаты служили исходными данными