

5. На заряженной поверхности жидкости в зависимости от величины поверхностной плотности заряда выделяются два класса нелинейных периодических волновых движений. При малых значениях поверхностной плотности заряда волновое движение представляет собой гравитационно-капиллярную волну, которая имеет заостренную вершину в области длинных волн и притупленную вершину в области коротких волн. Увеличение поверхностной плотности заряда связано с появлением волн нового типа. В области длинных волн они имеют притупленную вершину, а в области коротких – заостренную.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tonks L.* Theory of liquid surface rapture by a uniform electric field // *Phys. Rev.* 1935. V. 48. P. 562–568.
2. *Фрекель Я.И.* К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме // *ЖЭТФ.* 1936. Т. 6. № 4. С. 348–350.
3. *Стокер Дж.* Волны на воде. М., 1959.
4. *Ле Меоте Б.* Введение в гидродинамику и теорию волн на воде. Л., 1974.
5. *Уизем Дж.* Линейные и нелинейные волны. М., 1977.
6. *Ламб Г.* Гидродинамика. Л., 1947.
7. *Nayfeh A.H.* Third-harmonic resonance in the interaction of capillary and gravity waves // *J. Fluid Mech.* Pt2. 1971. V. 48. P. 385–395.
8. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Асимптотическое решение задачи о нелинейных волнах в вязкой жидкости // *Письма в ЖТФ.* 2002. Т. 28. Вып. 19. С. 1–9.
9. *Жакин А.И.* Нелинейные волны на поверхности заряженной жидкости. Неустойчивость, ветвление и нелинейные равновесные формы заряженной поверхности // *Изв. АН СССР. МЖГ.* 1984. № 3. С. 94–102.

Поступила 21.04.03

Summary

The profile of a nonlinear capillary-gravity wave on the charged ideal fluid surface has been billed with second approximation on wave amplitude. The conditions for the wave number and for the surface charge density have been obtained under which a short wave has a sharp crest and a long wave has a blunting one.

Ш.Б. Ибрагимов, М.К. Бахадирханов, Е.Г. Заугольникова

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДВОЙНЫХ ВАНАДАТОВ РЗЭ

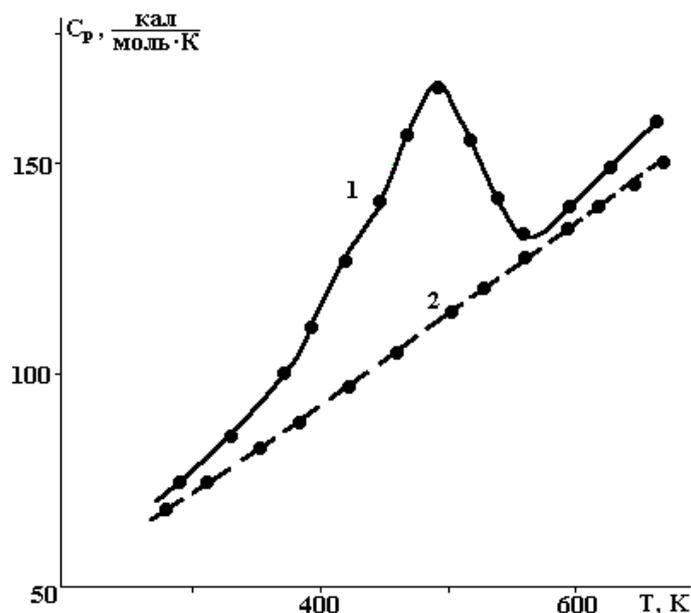
*Государственный технический университет им. Абу Райхана Бериуни,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

Физико-химические свойства соединений на основе двойных ванадатов РЗЭ типа $M_3Ln(VO_4)_2$ (где М-К, Rb; Ln-РЗЭ) в значительной степени определяются термодинамической стабильностью фаз, образующихся в процессе его получения. Поэтому в работе приводятся результаты определения высокотемпературной энтальпии, энтропии и теплоемкости данных соединений.

Теплоемкость измеряли методом смещения в массивном калориметре с изотермической оболочкой ($298,0 \pm 0,01$ К). Конструкция калориметра, используемая аппаратура и методика проведения опытов подробно описаны в [1, 2].

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости в области 298 – 673 К приведена на рисунке для соединения $Rb_3H_0(VO_4)_2$. На всех политемах $C_p(T)$ имеется область скачкообраз-

ного изменения в интервале температур ~ 490 К для $K_3Ln(VO_4)_2$ и ~ 575 К для $Rb_3Ln(VO_4)_2$ (табл.1). Температуры переходов хорошо согласуются с величинами T_{max} на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ [3].



Температурная зависимость теплоемкости для $Rb_3Ho(VO_4)_2$:
1 – экспериментальная, 2 – рассчитанная по формуле (4)

Согласно термодинамическим представлениям все фазовые переходы первого рода сопровождаются выделением (поглощением) скрытой теплоты перехода ΔQ , а фазовые переходы второго рода – скачком теплоемкости C_p . Эту избыточную энергию и тем самым энтропию ΔS перехода можно вычислить из соотношения:

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_p^0) dt, \quad (1)$$

Таблица 1. Температура максимума на зависимости $C_p = f(T)$ для соединений типа $M_3Ln(VO_4)_2$

$Rb_3Ln(VO_4)_2$	T_m^0, K	$K_3Ln(VO_4)_2$	T_m^0, K
La	573	La	498
Pr	553	Pr	498
Nd	563	Nd	498
Sm	598	Sm	493
Eu	518	Eu	493
Gd	618	Gd	523
Tb	598	Tb	498
Dy	548	Dy	493
Ho	523	Ho	498
Er	548	Er	488
Tm	548	Tm	493
Yb	598	Yb	518
Lu	598	Lu	518

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p - C_p^0}{T} dt, \quad (2)$$

здесь C_p^0 – нормальная решеточная теплоемкость кристалла, C_p – экспериментальное значение теплоемкости в окрестности T_k . Вычисленные значения энтропии ΔS для данного класса соединений в зависимости от вида РЗЭ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость энтальпии ΔH и энтропии ΔS от вида РЗЭ в соединениях типа $M_3Ln(VO_4)_2$

$Rb_3Ln(VO_4)_2$	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$K_3Ln(VO_4)_2$	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
La	7,55	11,04	La	15,75	20,60
Pr	10,75	26,30	Pr	20,04	28,32
Nd	11,40	27,75	Nd	32,54	52,15
Sm	13,35	31,40	Sm	28,45	66,43
Eu	14,04	36,44	Eu	22,48	58,45
Gd	9,05	12,50	Gd	18,75	22,40
Tb	7,80	14,30	Tb	32,80	24,35
Dy	9,05	22,85	Dy	33,65	28,40
Ho	10,26	22,50	Ho	32,55	37,55
Er	11,70	14,60	Er	30,04	48,40
Tm	10,65	12,80	Tm	30,45	49,55
Yb	8,60	8,70	Yb	27,70	48,64
Lu	6,40	6,45	Lu	17,30	23,70

Результаты измерений, полученных методом смещения, целесообразно обрабатывать по соотношению [4, 5]

$$C_p = \frac{H_T - H_{298}}{T - 298}. \quad (3)$$

В [5] показано, что значения C_p , измеренные с помощью используемого калия калориметра, являются равноточным при 298 – 1300 К. Данное обстоятельство значительно упрощает применение метода наименьших квадратов для обработки результатов.

В [6] описана методика обработки результатов измерений, полученных методом смещения, для случая, когда в число исходных данных включена стандартная теплоемкость вещества C_p . При этом согласно [6] исходное уравнение, выражающее функциональную связь $C_p = f(T)$, имеет вид

$$C_p = a + 2bT - cT^2, \quad (4)$$

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + cT^3 + d, \quad (5)$$

где a , b , c и d – постоянные в рассматриваемом интервале температур. Уравнения (4) и (5) выведены из эмпирических уравнений Майера–Келли [7] для температурной зависимости истинной теплоемкости C_p и энтальпии. Наилучшие оценки параметров a , b , c уравнения (4) определены методом наименьших квадратов и имеют следующие значения для выборочного соединения $Rb_3Ho(VO_4)_2$ $a = 223$, $b = 0,085$, $c = 0,38 \cdot 10^5$. В результате при 298 – 673 К получено уравнение зависимости средней теплоемкости от температуры (рис.1):

$$C_p = 223 + 0,17T - 0,38 \cdot 10^5 T^2.$$

Вычисленные значения энтальпии ΔH приведены в табл. 2 с изменением РЗЭ иона и щелочного металла.

В работах [3, 8] показано существование ванадия в виде V^{4+} , определенного из спектров ЭПР, и также отмечено, что рентгенографические исследования при разных температурах не выявили структурного превращения. На основании этого результаты исследований можно интерпретировать на основе эффекта Яна–Теллера для иона V^{4+} в тетраэдрической координации [9, 10]. Следовательно, ванадаты РЗЭ можно рассматривать как концентрированные системы, содержащие ян–теллеровские ионы. Поскольку для незаполненных d -оболочек переходных металлов вырождение основного состояния есть правило, возможность ян–теллеровской перестройки решетки вокруг иона должна обязательно приниматься во внимание. Для группы тетраэдра, где находится V^{4+} ион, существуют тригонально-независимые смещения. Данный подход объясняет суть фазового перехода в соединениях, то есть структурного фазового перехода не наблюдается, но существует смещение кристаллической

подрешетки, для снятия состояния вырождения, что и приводит к наблюдаемой аномалии на зависимостях $C_p = f(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цигарейшвилли Д.Ш., Гвелесианки Г.Г. Энтальпия и теплоемкость окислов некоторых редкоземельных металлов // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. № 2. С. 319.
2. Цигарейшвилли Д.Ш., Яшвили Т.С. Энтальпия и теплоемкость полуторной окиси гадолиния при высоких температурах // Журнал физической химии. 1969. Т. 43. № 4. С. 882.
3. Ибрагимов Ш.Б., Мельников П.П., Комиссарова Л.Н., Заугольников Е.Г. Электрофизические свойства и строение двойных ванадатов лантаноидов // Узбекский физ. журнал. 1993. № 1. С. 79–81.
4. Ландия Н.А. Обработка результатов измерений высокотемпературной энтальпии твердых веществ по величинам средней теплоемкости. Расширенный тезис докл. V Всесоюзной конф. по калориметрии. М., 1971.
5. Цигарейшвилли Д.Ш. Некоторые вопросы термохимии неорганических веществ // Термодинамические исследования неорганических материалов. Тбилиси, 1980. С. 42.
6. Нодирадзе А.А., Омадзе И.С. Исследование высокотемпературной энтальпии и теплоемкости вольфрамата самария методом смещения // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1979. Т. 5. № 1. С. 928.
7. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 7. P. 3243.
8. Ибрагимов Ш.Б. Дис. на соискание уч. степ. канд. физ.-мат. наук. ИЯФ АН УзССР, 1988. С. 57.
9. Кугель К.И., Хомский Д.И. Кристаллическая структура и магнитные свойства веществ с орбитальным вырождением // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. № 4. С. 1429–1439.
10. About-Ghantous M., Bates C.A. Jahn-Teller effects in 3d ions in Al_2O_3 // J.Phys. and Chem. Solids. 1976. V. 37. № 11. P. 1059–68.

Поступила 18.03.03

Summary

In the given work results of researches of the thermodynamic parameters received from temperature dependence of a thermal capacity are resulted. It is shown, that on polyterms of a thermal capacity the maximum showing on existence of phase transition is observed. Results of the given researches are interpreted on the basis of effect Yan–Teller for ion V^{4+} tetrahedral coordination. For group of a tetrahedron where there is V^{4+} an ion, there are trigonal-independent displacement that explains essence of phase transition in connections, i.e. structural phase transition is not observed, but there is a displacement crystal sublattice, for removal of degeneration of a condition, as results in observable anomaly on dependence $C_p = f(T)$.
