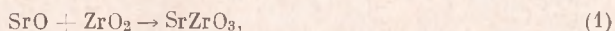


Ю. ХЕКИМОВ, В. А. ЛЕВИЦКИЙ, Н. Н. ШЕВЧЕНКО,
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЦИРКОНАТА СТРОНЦИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

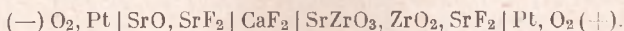
В работе определялись термодинамические параметры реакции



поскольку в литературе до последнего времени отсутствовали какие-либо экспериментальные термодинамические данные для этой реакции при повышенных температурах. В качестве метода исследования был выбран метод э.д.с. с твердым $[\text{F}^-]$ -ионным электролитом, позволяющий в элементах типа $\text{O}_2, \text{Pt} | \mu_1(\text{MeO}) | \text{Fe}^- | \mu_2(\text{MeO}) | \text{Pt}, \text{O}_2$ определять химические потенциалы оксидов щелочноземельных металлов в смесях двойных оксидных соединений, находящихся в равновесии друг с другом ⁽¹⁾.

Для определения равновесных фаз, сосуществующих с SrZrO_3 в исследуемом электроде, была изучена часть системы $\text{SrO} - \text{ZrO}_2$ в области, богатой ZrO_2 . Образцы готовились из SrCO_3 и ZrO_2 марки х.ч. через 5 мол.%, а вблизи составов, отвечающих индивидуальным соединениям, через 1 мол.%. Таблетки прокаливались на воздухе и в вакууме в интервале $1100-1300^\circ\text{C}$ в течение 100—200 час. и подвергались медленному охлаждению или закаливанию в жидкий азот. Степень достижения равновесия и фазовый состав контролировался рентгенографически. Съемка проводилась в фокусирующей камере с изогнутым монокристаллом германия в качестве монохроматора ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Согласно данным рентгенофазового анализа в исследованном интервале температур в системе $\text{SrZrO}_3 - \text{ZrO}_2$ метацирконат сосуществует с ZrO_2 без заметных областей твердых растворов SrO в ZrO_2 и ZrO_2 в SrZrO_3 , что хорошо согласуется с результатами исследования фазовых соотношений системы $\text{SrO} - \text{ZrO}_2$ при более высоких температурах ⁽²⁾. Метацирконат стронция был проиндентифицирован в предположении тетрагональной сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 5,797 \pm 0,003$, $c = 8,198 \pm 0,003$ Å*. Определенные параметры решеток SrZrO_3 и ZrO_2 хорошо совпали с данными ⁽²⁾.

В связи со сказанным для непосредственного определения термодинамических параметров реакции в интервале $1180-1370^\circ\text{K}$ измерялись э.д.с. (E) ячейки



Электроды ячейки готовились аналогично ⁽⁴⁾. Рентгенографическое исследование электродных смесей, содержащих различные количества SrZrO_3 и ZrO_2 , после прокаливания их в вакууме и после электрохимических измерений не обнаружило заметного взаимодействия потенциалобразующих равновесных фаз с SrF_2 . В качестве электролита, обладающего чисто $[\text{F}^-]$ -ионной проводимостью, использовались пластины оптически прозрачных монокристаллов CaF_2 толщиной 3—5 мм. Описание использованного в экспериментах прибора и методики проведения опытов дано в ^(4, 5). С целью исключения влияния газообразных углеводородов на измеряемые потенциалы ячейки давление паров вакуумной смазки в приборе

* Обнаружить отмеченные в ⁽³⁾ полиморфные превращения SrZrO_3 при 700, 830 и 1170°C нам не удалось.

Таблица 1

Значения э.д.с. изученной ячейки и термодинамические параметры реакции (1)

Т. °К	Выдержка, час.		E_i , в	$\pm \Delta E_i$, в	$-\Delta G$ (1), ккал/моль	$-\Delta H_{298}$ (1), ккал/моль
	T_{const}	E_{const}				
1182	11,5	11,5	0,4398	0,0029	20,28 $\pm$ 0,13	18,52
1205	19,5	18,0	0,4434	0,0026	20,45 $\pm$ 0,12	18,68
1233	8,0	8,0	0,4433	0,0023	20,45 $\pm$ 0,11	18,68
1238	12,5	11,5	0,4485	0,0022	20,69 $\pm$ 0,10	18,92
1253	21,0	21,0	0,4475	0,0017	20,64 $\pm$ 0,08	18,88
1257			0,4500	0,0031	20,75 $\pm$ 0,14	18,99
1262	8,0	7,0	0,4356	0,0011	20,09 $\pm$ 0,05	18,33
1289	8,0	7,0	0,4385	0,0016	20,22 $\pm$ 0,07	18,46
1289	12,0	12,0	0,4506	0,0044	20,78 $\pm$ 0,20	18,26
1300	2,0	2,0	0,4348	0,0007	20,05 $\pm$ 0,03	18,29
1307	8,0	8,0	0,4341	0,0034	20,02 $\pm$ 0,16	18,26
1310	2,0	2,0	0,4385	0,0012	20,22 $\pm$ 0,05	18,46
1312	8,5	8,5	0,4558	0,0022	21,02 $\pm$ 0,10	19,26
1315	3,0	3,0	0,4339	0,0020	20,29 $\pm$ 0,09	18,52
1317	6,5	6,5	0,4547	0,0012	20,97 $\pm$ 0,05	19,21
1333	24,0	23,5	0,4492	0,0032	20,30 $\pm$ 0,15	18,54
1339	6,0	6,0	0,4336	0,0028	20,28 $\pm$ 0,13	18,51
1364	17,0	16,0	0,4395	0,0011	20,27 $\pm$ 0,05	18,52
			Среднее	$\pm 0,0022$	Среднее	18,63 $\pm 0,2$

ре в процессе опыта понижалось путем охлаждения шлифа реактора твердой углекислотой. Для проверки воспроизводимости измеряемых значений E опыты проводились с различными партиями исследуемых электродов.

Анализ кинетических кривых удачных опытов показал, что равновесные значения потенциалов устанавливались спустя сутки после выпуска кислорода в реактор и были устойчивы в исследованном интервале температур в течение 3—5 суток. Как видно из данных табл. 1 и рис. 1, прибор выдерживался при постоянном значении э.д.с., соответствующей каждой температуре, от 2 до 23 час.; за это время отклонение измеряемых потенциалов от их средних значений составляло $\pm 0,0022$ в. Поскольку отдельные значения E , измеренные при медленном изменении температуры, отличались от линии $E = f(T)$, рассчитанной методом наименьших квадратов*, не более чем выдержанные во времени значения э.д.с., для более точного определения наклона прямой $E = f(T)$ были использованы также результаты отдельных измерений э.д.с., полученные при медленном изменении температуры ячейки. С учетом величин э.д.с. табл. 1 и 18 отдельных значений E зависимость э.д.с. от температуры имеет вид**

$$E(\pm 0,0114) = 0,4229(\pm 0,0684) + 1,91(\pm 5,34) \cdot 10^{-5} \cdot T, \text{ в,}$$

откуда для реакции (1) получим

$$\Delta G_1^0(\pm 530) = -19510(\pm 3150) - 0,87(\pm 2,46) \cdot T, \text{ кал.} \quad (2)$$

* Результаты измерений обрабатывались в линейном приближении

$$E(\pm t_{0,05} \cdot S_E) = a(\pm t_{0,05} \cdot S_a) + b(\pm t_{0,05} \cdot S_b).$$

Погрешности величин E , a и b охарактеризовывались доверительным интервалом $\pm t_{0,05} \cdot S_i$, где S_i — квадратичная погрешность соответствующих величин, а $t_{0,005}$ — критерий Стьюдента 95% вероятности, равный 2 при числе экспериментальных точек не меньше 18—20.

** Экспериментальные данные табл. 1 можно представить в виде следующих уравнений:

$$E(\pm 0,0138) = 0,4489(\pm 0,0840) - 0,38(\pm 6,6) \cdot 10^{-5} \cdot T, \text{ в,}$$

$$\Delta G_1^0(\pm 640) = -20700(\pm 3870) + 0,17(\pm 3,04) \cdot T, \text{ кал.}$$

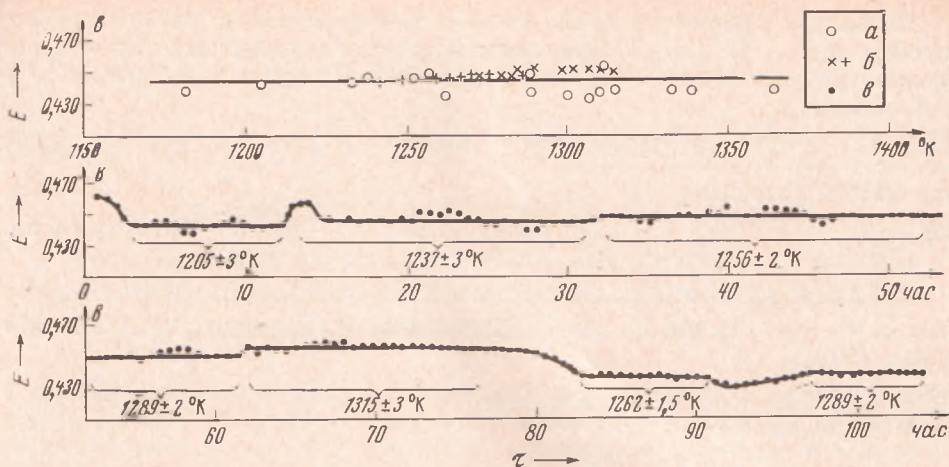
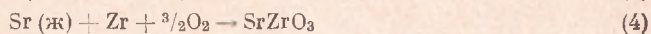
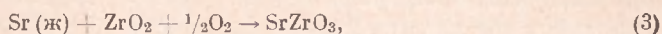


Рис. 1. Зависимость э.д.с. от температуры ячейки $\text{O}_2, \text{Pt} | \text{SrO}, \text{SrF}_2 | \text{F}^- | \text{SrZrO}_3, \text{ZrO}_2, \text{SrF}_2 | \text{Pt}, \text{O}_2$ и часть кинетической кривой одного из опытов. a — выдержанные во времени значения E ; b — значения E , полученные при медленном поижении или повышении температуры ячейки; c — отдельные значения E , измеренные в процессе опыта при разных температурах

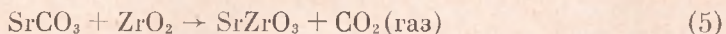
Комбинируя полученные значения термодинамических параметров реакции (1) с соответствующими термодинамическими функциями для SrO и ZrO_2 по (^{6, 7}), для реакций



в интервале 1100—1500° K находим

$$\Delta G_3^0 = -161700 + 23,78 \cdot T, \text{ кал}; \Delta G_4^0 = -423000 + 64,21 \cdot T, \text{ кал}.$$

В литературе отсутствуют экспериментальные значения термодинамических свойств SrZrO_3 при повышенных температурах. В (⁸) приводится величина теплоты реакции (1) при 298° K ($\Delta H_{298}^0(1) = -17,8 \text{ ккал/моль}$), полученная на основании определенной калориметрически теплоты реакции (5)

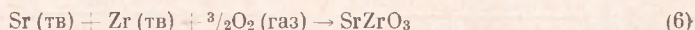


и приведенных в (^{9, 10}) значений энтальпий образования SrO и SrCO_3 .

Для сравнения данных, полученных из э.д.с., с имеющейся калориметрической величиной при 298° K в табл. 1 приведены значения $\Delta H_{298}^0(1)$, рассчитанные на основании третьего закона с использованием имеющихся в литературе (^{6, 11, 12}) термодинамических функций участников реакции (1)*. Как видно, отсутствие тенденции к увеличению или уменьшению $\Delta H_{298}^0(1)$ с изменением температуры указывает на отсутствие систематических ошибок в экспериментальных данных. Средние значения теплоты реакции (1), рассчитанной по третьему закону ($\Delta H_{298}^0(1) = -18,6 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$) и по второму закону ($\Delta H_{298}^0(1) = -17,7 \pm 3,5 \text{ ккал/моль}$), в пределах приводимых погрешностей согласуются с величиной $-17,8 \text{ ккал/моль}$, определенной из данных (^{7, 8}).

* Из-за отсутствия в литературе высокотемпературных значений теплоемкостей для SrZrO_3 зависимость $\Delta C_p = f(T)$ реакции (1) принималась равной зависимости $\Delta C_p = f(T)$ аналогичной реакции образования SrTiO_3 из SrO и TiO_2 .

Используя среднее значение ($\Delta H_{293}^0(1) = -18,0 \pm 1,5$ ккал/моль) величин $-18,6$, $-17,7$ и $-17,8$ ккал/моль с учетом стандартных теплот образования SrO и ZrO_2 (¹⁰, ¹³) и энтропий Sr(тв) , Zr , $\text{O}_2(\text{газ})$ и SrZrO_3 (⁶, ¹⁰) для реакции



при 298°K паходим:

$$\Delta H_{293}^0(6) = -422,6 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta G_{298}^0 = -402,4 \pm 2,8 \text{ ккал/моль}.$$

Эти значения можно рекомендовать для употребления вместо величин ($\Delta H_{298}^0 = -418,3$ и $\Delta G_{298}^0 = -398,1$ ккал/моль), принятых в настоящее время (¹⁴).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Benz, C. Wagner, J. Phys. Chem., **65**, 1308 (1961). ² W. C. Simmons, Dissert. Abstracts, **29** (9), 3299 (1969). Ohio State University, U.S.A., 1968. ³ L. Carlson, Acta crystallogr., **23**, 901 (1967). ⁴ В. А. Левицкий, Ю. Я. Сколис, и др., ЖФХ, **46**, в. 6, 1411 (1972). ⁵ Т. Н. Резухина, В. И. Лаврентьев и др., ЖФХ, **35**, 1367 (1961). ⁶ Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича и др. Изд. АН СССР, 1962.
- ⁷ A. R. Stull, H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, 2 Ed., U. S. Department of Commers. Nat. Bur. Stand., U.S.A., 1971. ⁸ А. С. Львова, Н. Н. Федосеев, ЖФХ, **38**, 28 (1964). ⁹ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Nat. Bur. Stand., Washington, Circ. 500, 1952. ¹⁰ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Nat. Bur. Stand. Technical Note 270—6, Washington, U.S.A. 1971.
- ¹¹ E. G. King, W. W. Weller, U. S. Bur. Min. Rep. Invest., № 5571 (1960). ¹² O. Kubashewski, E. Evans, A. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, London, 1967. ¹³ А. Н. Корнилов, Н. М. Ушакова, С. М. Скуратов, ЖФХ, **41**, 200 (1967). ¹⁴ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968.