

УДК 541.11

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. ВАСИЛЬЕВА, член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ,
А. Ф. МАЙОРОВА

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ ПРАЗЕОДИМА
В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ $\text{PrO}_{1,50}$ — $\text{PrO}_{1,81}$
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

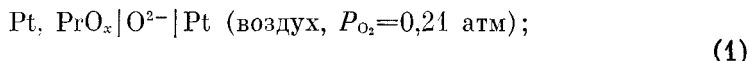
В системе $\text{Pr}-\text{O}$ к настоящему моменту установлено существование гомологического ряда окислов с общей формулой $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$, где $n=4, 7, 9, 11, 12, \infty$; остается под вопросом существование фазы с $n=5$ (¹).

Данные по термодинамическим свойствам окислов празеодима при высоких температурах немногочисленны, плохо согласуются между собой (²⁻⁴).

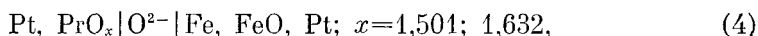
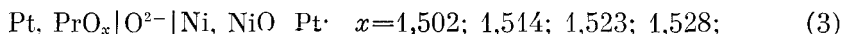
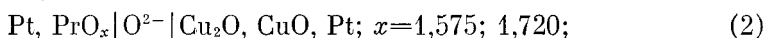
В данной работе определены парциальные термодинамические функции PrO_x ($1,50 < x < 1,81$) в интервале температур 1100–1300° К; границы области гомогенности $\text{PrO}_{1,500}$ и $\text{PrO}_{1,714}$; ΔG_f° , ΔH_f° , ΔS_f° и S_T° окисла $\text{PrO}_{1,714}$ при 1100–1200° К.

Исследование проводилось методом э.д.с. с твердым электролитом и разделенным газовым пространством электродов. Техника подготовки и проведения эксперимента аналогична (⁵).

Были изучены зависимости э. д. с. от температуры для ячеек:



$$x = 1,686; 1,706; 1,726; 1,752; 1,775; 1,811;$$

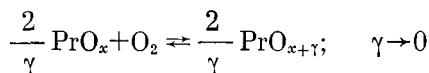


где $|\text{O}^{2-}|$ твердый электролит $0,75\text{ZrO}_2 \cdot 0,15\text{YO}_{1,5}$ с $\bar{t}_i < 0,99$ (для определения $\bar{t}_i$ электролита для ячеек (1), (2) использовалась стандартная ячейка $\text{Pt, Cu}_2\text{O, CuO} | \text{O}^{2-} | \text{Pt (воздух)}$, а для ячеек (3), (4) — $\text{Pt, FeO, Fe} | \text{O}^{2-} | \text{Ni, NiO, Pt}$).

Синтез образцов PrO_x , а также их анализ до и после опыта проводился по методике, описанной в (⁶). Для трех анализируемых образцов проводилось дополнительное определение количества адсорбируемой H_2O и CO_2 аналогично (⁷). В результате опытов оказалось, что ошибка, вносимая за счет адсорбции влаги и CO_2 , лежит в пределах погрешности анализа $\pm 2 \cdot 10^{-3}x$ в PrO_x .

Экспериментальные данные для потенциалобразующих процессов элементов (1)–(4) представлены в компактной форме в виде линейной зависимости ΔG (ккал·моль⁻¹ O_2) = $a + bT$, полученной методом наименьших квадратов (табл. 1).

Значения $\overline{\Delta G}(T)$, $\overline{\Delta H}$ и $\overline{\Delta S}$ и их погрешности $\delta(T)$; $\delta(\Delta H)$ и $\delta(\Delta S)$ для реакции типа:



представлены в табл. 2.

Таблица 1

№ урав- нения	Интервал T_1-T_2 , °K	Число точек, n	$-\Delta\bar{G}$	$\bar{T}$	$\frac{b, \text{ кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	$a, \text{ ккал/моль}$	$B \cdot 10^{-4}$	$S_0^2 \cdot 10^2$
1	1160—1300	12	1,79	1225	—4,37	5,56	1,969	0,16
2	1160—1260	11	22,59	1223	—0,79	—21,61	1,316	0,65
3	1130—1280	15	5,93	1204	—19,97	18,11	3,334	0,81
4	1210—1320	15	1,50	1271	17,53	—23,78	2,032	0,49
5	1130—1250	20	5,66	1198	22,22	—32,28	3,061	0,64
6	1210—1300	14	22,12	1246	—30,08	15,36	0,7391	1,0
7	1130—1190	15	75,78	1160	22,89	—102,33	0,2670	0,95
8	1170—1300	25	7,14	1238	22,94	—35,54	3,146	1,3
9	1140—1330	30	3,81	1238	32,15	—35,90	8,974	26,5
10	1110—1250	29	6,08	1178	7,05	—14,38	6,385	0,37
11	1150—1230	20	5,60	1196	7,93	—15,08	2,525	0,43
12	1180—1300	27	3,37	1231	13,45	—19,93	3,648	0,36
13	1130—1270	13	0,52	1210	—3,72	3,98	2,897	0,15

$$\Delta\bar{G} = \sum_i \Delta G_i/n; \bar{T} = \sum_i T_i/n; B = \sum_i (T_i - \bar{T})^2; S_0^2 = \sum_i (\Delta G_i - \Delta\bar{G})^2.$$

Таблица 2

№ урав- нения	x $\pm 2 \cdot 10^{-3}$	$\Delta\bar{G}_{O_2} = \Delta\bar{H}_{O_2} - T\Delta\bar{S}_{O_2} \pm \delta(T),$ ккал·моль ⁻¹	$\delta_{\Delta H},$ ккал	$\delta_{\Delta S},$ э. е.
1	1,501	$-130,34 + 35,70 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [3,0 \cdot 10^{-2} + 1,1 \cdot 10^{-6}(T-1288)^2]^{1/2}$	1,2	1,0
2	1,502	$-133,83 + 39,76 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [3,4 \cdot 10^{-2} + 1,6 \cdot 10^{-6}(T-1268)^2]^{1/2}$	1,6	1,3
3	1,514	$-94,09 + 20,58 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [3,7 \cdot 10^{-2} + 2,0 \cdot 10^{-6}(T-2343)^2]^{1/2}$	1,8	1,4
4	1,523	$-88,42 + 23,02 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [3,0 \cdot 10^{-2} + 1,8 \cdot 10^{-6}(T-1292)^2]^{1/2}$	1,6	1,3
5	1,528	$-79,92 + 18,33 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [3,5 \cdot 10^{-2} + 1,5 \cdot 10^{-6}(T-1255)^2]^{1/2}$	1,6	1,2
6	1,575	$-46,63 + 12,82 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [0,57 \cdot 10^{-2} + 6,7 \cdot 10^{-6}(T-1241)^2]^{1/2}$	3,1	2,6
7	1,632	$-24,45 + 8,44 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [13 \cdot 10^{-2} + 8,5 \cdot 10^{-6}(T-1238)^2]^{1/2}$	3,6	2,9
8	1,686 1,706	$-35,54 + 19,84 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [0,21 \cdot 10^{-2} + 1,68 \cdot 10^{-6}(T-1238)^2]^{1/2}$	1,6	1,3
9	1,720	$-24,99 + 11,78 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [3,7 \cdot 10^{-2} + 9,8 \cdot 10^{-6}(T-1235)^2]^{1/2}$	3,7	3,1
10	1,726	$-14,38 + 3,95 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [5,1 \cdot 10^{-4} + 23 \cdot 10^{-8}(T-1178)^2]^{1/2}$	0,57	0,48
11	1,752	$-15,08 + 4,83 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [8,5 \cdot 10^{-4} + 75 \cdot 10^{-8}(T-1198)^4]^{1/2}$	0,98	0,82
12	1,775	$-19,93 + 10,35 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [4,4 \cdot 10^{-4} + 32 \cdot 10^{-8}(T-1231)^2]^{1/2}$	0,70	0,67
13	1,811	$-3,98 + 0,62 \cdot 10^{-3}T \pm$ $\pm [5,2 \cdot 10^{-4} + 33 \cdot 10^{-8}(T-1210)^2]^{1/2}$	0,62	0,57

Указанные величины получены комбинированием данных табл. 1 и соответствующими данными для электродов сравнения⁽⁸⁾.

На рис. 1, 2 и 3 представлены зависимости $\Delta\bar{G}_x(T)$, $\Delta\bar{G}_T(x)$ и $\Delta\bar{S}(x)$. Из анализа этих рисунков и данных рентгенофазового анализа следует,

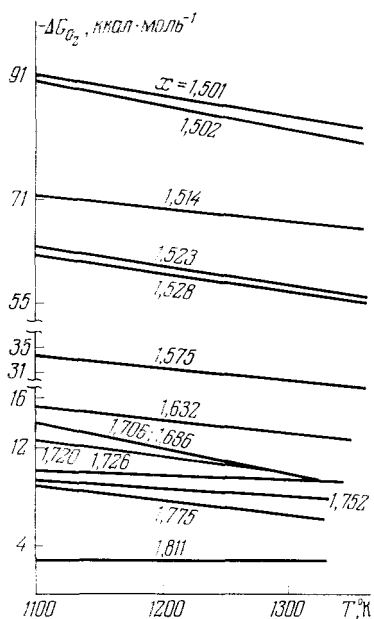


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса от температуры. Цифры при прямых x в PrO_x

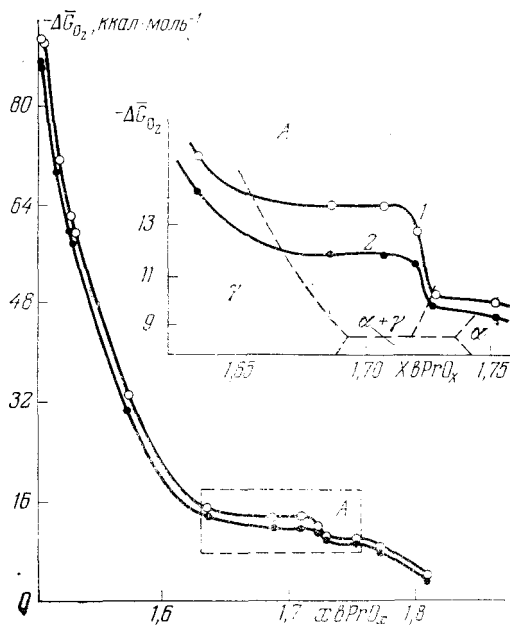


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса от состава. 1 — при $T = 1100^\circ\text{K}$, 2 — при $T = 1200^\circ\text{K}$, штриховые кривые — фазовая диаграмма по (1)

Рис. 3. Зависимость парциальной энтропии от состава

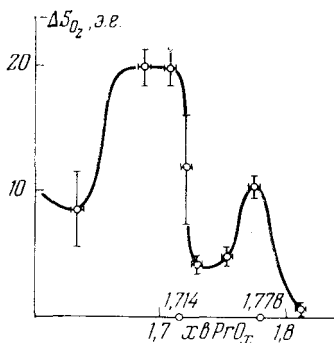
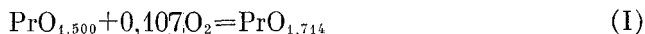


Рис. 3

что область гомогенности $\text{PrO}_{1,500}$ простирается до окисла $\text{PrO}_{1,652 \pm 0,004}$ при температуре 1100°K и до $\text{PrO}_{1,662 \pm 0,004}$ при 1200°K . Область гомогенности $\text{PrO}_{1,714}$ составляет $\alpha = 0,011 \pm 0,003$ в $\text{PrO}_{1,714 + \alpha}$, и $\alpha < 0,008$ в $\text{PrO}_{1,714 - \alpha}$, что подтверждает данные (9). В соответствии с фазовой диаграммой (1), по нашим данным $\text{PrO}_{1,714}$ перитектоидно распадается при 1330°K на два твердых раствора на основе $\text{PrO}_{1,5}$ (γ) и PrO_2 (α). Область составов $\text{PrO}_{1,726} - \text{PrO}_{1,752}$ с термодинамической точки зрения и по результатам рентгенофазового анализа не является двухфазной, однако наличие экстремумов на зависимостях $\Delta\bar{H}(x)$ и $\Delta\bar{S}(x)$ (рис. 3) в этой области составов указывает на возможность существования двух фаз при более низких температурах ($\text{PrO}_{1,714}$ и $\text{PrO}_{1,778}$ (1)).

Расчет термодинамических функций реакции



проводился с помощью графического интегрирования

$$\Delta G_{1200}^0 = -3,692 \pm 0,050 \text{ ккал/г-ат Pr};$$

$$\Delta G_{1100} = -3,912 \pm 0,050 \text{ ккал/г-ат Pr};$$

если считать ΔS^0 и ΔH^0 не зависящими от температуры в пределах 1100–1200° К и отнести их к середине этого интервала, то

$$\Delta S_{1150}^0 = -2,220 \pm 0,070 \text{ кал/град} \cdot \text{г-ат Pr};$$

$$\Delta H_{1150}^0 = -6,352 \pm 0,087 \text{ ккал/г-ат Pr}.$$

Значения ΔG_f^0 , ΔH_f^0 , ΔS_f^0 для соединения $\text{PrO}_{1,711}$ были оценены комбинированием значений термодинамических функций реакции (I) с соответствующими значениями ΔG_f^0 , ΔH_f^0 и ΔS_f^0 окисла $\text{PrO}_{1,500}$, рассчитанными по данным ^(10–13):

$$\text{PrO}_{1,500} : \Delta H_f^0(1150) = -214,1 \text{ ккал}; \Delta S_f^0(1150) = -31,8 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1};$$

$$\Delta G_f^0(1100) = -179,0 \text{ ккал}; \Delta G_f^0(1200) = -176,0 \text{ ккал};$$

$$\text{PrO}_{1,711} : \Delta H_f^0(1150) = -220,2 \text{ ккал}; \Delta S_f^0(1150) = -34,0 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1};$$

$$\Delta G_f^0(1100) = -182,7 \text{ ккал}; \Delta G_f^0(1200) = -179,5 \text{ ккал};$$

$$S_{1150}^0 = 44,7 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Московский государственный университет
им. В. М. Ломоносова

Поступило
15 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. O. Sawyer, B. G. Hyde, L. Eyring, Bull. Chem. Soc. France, Ser. 5, № 4 (1965).
- ² U. Lott, H. Rickert, C. Keller, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 31, 3427 (1969).
- ³ Y. Wilbert, A. Duquesnoy, F. Marion, C. R., Ser. C., v. 264, 316 (1967).
- ⁴ J. Kordis, L. Eyring, J. Phys. Chem., v. 72, 2044 (1968).
- ⁵ И. А. Васильева, Э. Ю. Шаулова, ЖФХ, т. 43, 3047 (1969).
- ⁶ И. А. Васильева, Я. И. Герасимов и др., ДАН, т. 221, № 4 (1975).
- ⁷ А. Н. Корнилов, В. Я. Леонидов, С. М. Скуратов, ЖФХ, т. 41, 2013 (1967).
- ⁸ И. А. Васильева, И. С. Сухушина и др., ЖФХ, т. 49, № 9 (1975).
- ⁹ B. G. Hyde, L. Eyring, J. M. Bevan, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, v. 259, 583 (1956).
- ¹⁰ D. R. Stull, G. C. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements. Washington, 1956.
- ¹¹ L. B. Pankratz, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest. № 6781 (1966).
- ¹² G. C. Fitzgibbon, E. J. Huber, C. E. Holley, Rev. Chim. Mineral., v. 10, 29 (1973).
- ¹³ E. Westrum, Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna, 1962, p. 47.