

Общероссийский математический портал

С. П. Гордиенко, Е. А. Гусева, В. В. Фесенко, Исследование термодинамических свойств гексаборида лантана, *ТВТ*, 1968, том 6, выпуск 5, 821–825

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 34.239.153.44

6 ноября 2024 г., 08:13:04



УДК 536.422.15+631:661.865.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА

*С. П. Гордиенко, Е. А. Гусева, В. В. Фесенко*

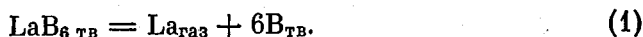
При помощи масс-спектрометрической и обычной эффузионной методики определено парциальное давление пара лантана над гексаборидом лантана в области температур 2045 — 2300° К. Методом смешивания определено изменение теплосодержания гексаборида лантана в интервале 1340 — 2300° К. С использованием полученных данных рассчитаны термодинамические свойства гексаборида лантана в интервале 298 — 2500° К и определена стандартная теплота образования этого соединения.

Об измерении теплоемкости гексаборида лантана при низких температурах и стандартной энтропии этого соединения сообщено в [1, 2]. Ранее нами было изучено испарение гексаборида лантана, определены состав пара и теплота этого процесса при средней температуре 2200° К [3]. О составе пара над гексаборидом упомянуто также в сообщении [4].

В настоящей работе установлен характер испарения гексаборида лантана и определены давление пара лантана при температурах 2045 — 2300° К, а также изменение теплосодержания этого соединения в области 1300 — 2300° К и рассчитана стандартная теплота образования гексаборида лантана. На основании полученных данных рассчитаны термодинамические свойства гексаборида в области температур 298—2500° К. Исследовался гексаборид, полученный боротермическим методом и содержащий (в вес. %): лантана — 68,0; бора — 31,5; углерода — 0,2. По данным рентгеноструктурного анализа единственной боридной фазой был кубический гексаборид с постоянной решетки  $a = 4,15 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , соответствующей литературным данным [5].

**1. Определение давления пара над гексаборидом лантана.** Масс-спектрометрический метод. Состав и давление пара над гексаборидом лантана в области температур 2045 — 2300° К определялись при помощи масс-спектрометра МИ-1305, в электронную часть которого были внесены изменения, позволяющие производить анализы при энергиях ионизирующих электронов от 4 эв и выше. Для опытов использовались танталовые эффузионные ячейки. Отношение площади отверстия истечения к площади основания ячейки для различных камер было порядка 1:150. Устройство эффузионных камер и особенности методики проведения опытов подробно изложены в [3].

При анализе спектра масс ионов при испарении гексаборида и напряжениях ионизации 5—20 эв в паре обнаружены только ионы атомарных лантана и бора. Ионов, соответствующих молекулам  $\text{LaB}_x$ , с точностью 1:1000 в паре обнаружено не было. Отношение ионных токов  $I_{\text{B}_n}^+ : I_{\text{La}_{100}}^+$  изменялось от 1:140 при 2100° К до 1:80 при 2350° К. Следует отметить, что даже при 2300° К отношение концентраций бора к лантану в парах, с учетом поперечных сечений ионизации, не превышало 4:1. Таким образом, анализ спектра масс позволяет сделать вывод, что гексаборид лантана в области температур 2045—2300° К диссоциирует в соответствии с реак-



Ввиду того что масс-спектрометрический метод не позволяет непосредственно определить парциальное давление пара труднолетучих веществ при высоких температурах, проводилась калибровка прибора по серебру, которое загружалось в эффузионную камеру вместе с гексаборидом. Результаты калибровочных опытов находятся в хорошем соответствии с наиболее достоверными литературными данными по давлению пара и теплоте испарения серебра [6]. Определение давления пара лантана производилось по формуле

Таблица 1

Температурная зависимость давления пара лантана под гексаборидом

T, °K	10 <sup>6</sup> P, атм	T, °K	10 <sup>6</sup> P, атм
2045	1,82	2166	10,7
2062	2,00	2183	13,3
2083	2,62	2200	16,2
2102	3,46	2218	20,4
2123	4,41	2239	29,5
2133	5,87	2259	33,7
2152	9,01	2270	39,6

где  $P$  — парциальное давление пара лантана и серебра;  $\sigma_{\text{La}}$ ,  $\sigma_{\text{Ag}}$  — поперечное сечение ионизации;  $E$  — энергия ионизирующих электронов;  $V_{\text{Ag}}$ ,  $V_{\text{La}}$  — потенциалы ионизации серебра и лантана.

$$P_{\text{La}} = P_{\text{Ag}} \frac{I_{\text{La}} + T_{\text{La}} \sigma_{\text{Ag}} (E - V_{\text{Ag}})}{I_{\text{Ag}} + T_{\text{Ag}} \sigma_{\text{La}} (E - V_{\text{La}})} \quad (2)$$

Значения  $\sigma$  и  $V$  для серебра и лантана заимствованы из [7, 8].

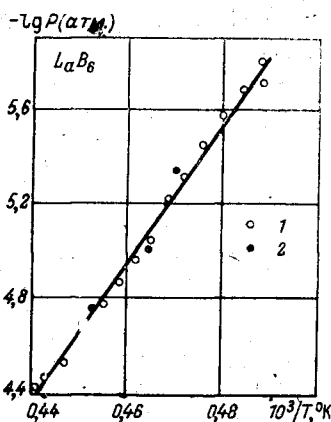
Полученные значения давления пара лантана при различных температурах приведены в табл. 1 и на рисунке. Обработка данных по методу наименьших квадратов приводит к выражению

$$\lg P_{\text{атм}} = (8,539 \pm 0,003) \cdot \frac{1}{T} - (29340 \pm 500) / T, \quad (3)$$

на основании которого теплота реакции (1) при средней температуре опыта 2173° K составляет  $\Delta H_{2173} = 134,2 \pm 2,4$  ккал, а изменение энтропии этой реакции  $\Delta S_{2173} = 39,4 \pm 2$  эе.

Обычный эффузионный метод. Как отмечалось, масс-спектрометром нельзя определить абсолютные значения давления пара. Погрешности в калибровке и в значениях поперечных сечений ионизации могут привести к ошибкам. С целью установления ошибок определено парциальное давление пара лантана над гексаборидом обычным эффузионным методом. Опыты по этому методу выполнены на разработанной нами высоко-температурной высоковакуумной установке со шлюзом, описанной в [9]. Порошок гексаборида испарялся из молибденовых ячеек с танталовой диафрагмой толщиной 0,1 мм. Отношение площади отверстия истечения к площади основания камеры составляло 1 : 100 при диаметре отверстия  $0,8 \pm 0,01$  мм. Температура камеры измерялась оптическим микропирометром ОМП-019 в углублении на боковой поверхности ячейки, имитирующей черное тело. Пирометрирование вдоль камеры показало отсутствие температурного градиента. Общая погрешность в определении температуры с учетом прозрачности стекла не превышала 0,8%.

Перед загрузкой эффузионная камера обезгаживалась в вакууме  $10^{-6}$  мм рт. ст. при 2300° K в течение нескольких часов.



Зависимость парциального давления пара лантана над гексаборидом от температуры

1 — результаты масс-спектрометрических опытов; 2 — средние результаты, полученные весовым методом Кнудсена

Предварительными опытами было установлено, что изменение веса пустой камеры и камеры, заполненной гексаборидом, но без отверстия в диафрагме, в области температур 2100—2200° К не превышало ошибок

Таблица 2

Температурная зависимость скорости испарения гексаборида лантана и парциального давления лантана

$T, ^\circ\text{K}$	$10^6 G_{\text{общ.}} \cdot \tau, \text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$	$10^6 P_{\text{La}}, \text{атм}\cdot\text{м}$	$T, ^\circ\text{K}$	$10^6 G_{\text{общ.}} \cdot \tau, \text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$	$10^6 P_{\text{La}}, \text{атм}\cdot\text{м}$
2123	5,64	4,49	2153	12,52	10,38
2123	5,32	4,20	2153	11,27	9,27
2153	10,64	8,71	2208	21,28	17,56
2153	10,02	8,16	2208	20,03	16,44

Таблица 3

Теплосодержание гексаборида лантана (кал/моль)

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^\circ$
1341	38363	1828	62640
1448	43663	1923	66146
1538	46109	2018	71487
1642	51796		
1733	56790		

взвешивания. Определение веса производили на весах АДВ-200 с точностью  $0,5 \cdot 10^{-4}$  г. Погрешность в определении давления пара этим методом не превышала 30%. Давление пара рассчитывалось по формуле

$$P_{\text{La}} = \frac{\Delta m}{44,33S k \tau} \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (4)$$

где  $\Delta m$  — убыль веса камеры,  $\tau$  — время опыта,  $S$  — площадь отверстия,  $k$  — коэффициент Клаузинга.

Для рассматриваемого случая  $S k = 4,436 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ . Как следует из масс-спектрометрических опытов, потеря веса эффузионной ячейки обусловлена как испарением лантана, так и частичным испарением бора. Поэтому для определения парциальных давлений пара лантана из общей скорости испарения вычиталась скорость испарения чистого бора, рассчитанная из равновесных значений давления пара [10]. Результаты опытов по определению давления пара лантана над гексаборидом приведены в табл. 2 и на рисунке. Как видно из приведенных данных, получено хорошее соответствие между масс-спектрометрическими и обычными эффузионными опытами.

**2. Определение изменения теплосодержания гексаборида лантана.** Энтальпия гексаборида лантана определялась методом смешения на высоко-температурной высоковакуумной калориметрической установке. Описание установки и методики проведения опытов подробно приведено ранее [11].

Исследуемые образцы гексаборида лантана весом 4—5 г вставлялись в графитовый держатель, укрепленный на молибденовом штоке, а затем вводились в разогретый нагреватель печи. Температура образца измерялась через смотровое окно и отверстия в экранях и нагревателе оптическим пирометром ОМП-019. Как и в опытах по испарению, погрешность в измерении температуры с учетом поправки на поглощение излучения смотровым стеклом не превышала 0,8%.

Нагретый до заданной температуры образец сбрасывался в калориметр, представляющий собою массивный медный блок. Между блоком и стальной оболочкой калориметра для уменьшения тепловых потерь установлены хромированные экраны из медной фольги. Температура термостата, в который помещен калориметр с оболочкой, поддерживалась постоянной в пределах  $\pm 0,05^\circ$ , что обеспечивало постоянство температуры блока с точностью до  $0,001^\circ$ . Градуировка калориметрической системы осуществлялась путем пропускания тока через нагреватель калориметра. Работа тока измерялась компенсационным методом на потенциометре первого класса. Полученная константа калориметра  $H$  равна 3932 кал. Ошибка в определении этой величины не превышает 0,2%.

Изменение температуры блока фиксировалось медным термометром сопротивления, показания которого измерялись при помощи компенсационного моста МОД-49 и баллистического гальванометра М-17.

Количество тепла  $Q$ , внесенное образцом в калориметр, определялось из зависимости

$$Q = H\Delta R. \quad (5)$$

Истинные значения изменения сопротивления  $\Delta R$  определялись полуграфическим методом. Ошибка в определении этой величины не превышает 0,07%. Максимальное значение потери тепла за счет излучения во время падения образца в калориметр невелико (не более 2% всего тепла, сохраненного образцом). Поэтому погрешность в величине коэффициента излучения не учитывалась. Таким образом, с учетом всех погрешностей максимальная ошибка в определении энтальпии  $H_T - H_{298}$  на данной установке в исследуемом интервале температур не превышает 2%.

При измерениях энтальпии принималось, что  $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ дж}$ . Опыты проводились в вакууме порядка  $5 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$  Результаты по определению энтальпии гексаборида лантана приводятся в табл. 3. Температурная зависимость энтальпии может быть описана уравнением

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 26,3T + 67,367 \cdot 10^{-4}T^2 - 9018. \quad (6)$$

Отклонение экспериментальных точек от рассчитанной кривой, за исключением опыта при  $1538^\circ \text{ К}$ , не превышает 2%.

С использованием полученных результатов определены  $\Delta S_T$  и  $C_p$  в области исследуемых температур. Путем линейной экстраполяции значений теплоемкости к  $298^\circ \text{ К}$  и учитывая, что стандартная энтропия гексаборида равна  $S_{298}^\circ = 19,88 \text{ эг}$ . [1], рассчитаны термодинамические свойства гексаборида лантана в области  $298-2500^\circ \text{ К}$ .\*

Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Термодинамические свойства гексаборида лантана

$T, ^\circ \text{К}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал·моль <sup>-1</sup>	$C_p$ кал·моль <sup>-1</sup> ·град <sup>-1</sup>	$S_T$ кал·моль <sup>-1</sup> ·град <sup>-1</sup>	$\frac{H_T - H_{298}}{T}$ кал·моль <sup>-1</sup> ·град <sup>-1</sup>	$\Phi_T^\circ$ кал·моль <sup>-1</sup> ·град <sup>-1</sup>
298	0	23,22	19,88	0	19,88
300	46,5	23,26	20,04	0,16	19,88
400	2479	25,40	27,02	6,20	20,82
500	5126	27,53	32,92	10,25	22,67
600	7985	29,66	38,12	13,31	24,81
700	11058	31,80	42,86	15,80	27,06
800	14345	33,93	47,24	17,93	29,31
900	17845	36,07	51,36	19,83	31,53
1000	22558	38,20	55,28	22,56	32,72
1100	26485	40,33	59,02	24,08	34,94
1200	31225	42,47	62,62	26,02	36,60
1300	36555	43,81	66,07	28,12	37,95
1400	41004	45,16	69,38	29,29	40,09
1500	45588	46,51	72,54	30,39	42,15
1600	50306	47,86	75,58	31,44	44,14
1700	55159	49,20	78,54	32,45	46,09
1800	60147	50,55	81,39	33,41	47,98
1900	65269	51,90	84,15	34,35	49,80
2000	70526	53,25	86,87	35,26	51,61
2100	75918	54,59	89,49	36,15	53,34
2200	81445	55,94	92,06	37,02	55,04
2300	87106	57,29	94,59	37,87	56,72
2400	92903	58,64	97,05	38,71	58,34
2500	98833	59,98	99,47	39,53	59,94

\* При расчетах учитывались данные работы [2].

Используя данные этой таблицы и учитывая, что стандартная теплота сублимации лантана составляет 103 ккал [12], определена стандартная теплота образования гексаборида лантана на основании выражения

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{2173}^{\circ} - \Delta(H_{2173}^{\circ} - H_{298}^{\circ}). \quad (7)$$

Эта величина оказалась равной  $\Delta H_{298}^{\circ} = -30,7 \pm 4$  ккал/моль, тогда как с использованием третьего закона термодинамики

$$\Delta H_{298}^{\circ}/T = \Delta\Phi_T'' - R \ln P \quad (8)$$

получено более надежное значение  $\Delta H_{298}^{\circ} = -24,9 \pm 1,5$  ккал/моль. Величины  $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$  и  $\Phi_T''$  для лантана и бора взяты из [10, 13], а для гексаборида — из табл. 4.

По мнению авторов, получено удовлетворительное соответствие значений теплот образования как по второму, так и по третьему законам термодинамики.

Институт проблем материаловедения  
Академии наук УССР

Поступила в редакцию  
4 VII 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Westrum and oth. Nucl. Sci. Abstr., 18, 2686, 1964.
2. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно, С. У. Крейнгольд. Ж. прикл. химии, 34, 40, 1961.
3. С. П. Гордиенко, Г. В. Самсонов, В. В. Фесенко. Порошковая металлургия 32, 70, 1965.
4. В. В. Торшина, Г. Н. Смолина, С. Я. Добычин. Ж. неорган. химии, 10, 1275, 1965.
5. Н. Н. Творогов. Ж. неорган. химии, 4, 1964, 1959.
6. C. L. McCabe, C. E. Birchenall. J. of Metals, 5, 707, 1953.
7. J. W. Otvos, D. P. Stevenson. J. Amer. Chem. Soc., 78, 546, 1956.
8. В. И. Веденёв, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Изд-во АН СССР, 1962.
9. А. С. Болгар, В. В. Фесенко, С. П. Гордиенко. Порошковая металлургия, 38, 100, 1966.
10. Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкарузов и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 2. Изд-во АН СССР, 1962.
11. Е. А. Гусева, А. С. Болгар, В. А. Горбатюк, С. П. Гордиенко, В. В. Фесенко. Теплофизика высоких температур, 4, № 5, 1966.
12. C. E. Haberman, A. H. Daane. J. Chem. Phys., 41, 2818, 1964.
13. D. R. Stull, G. C. Sinke. The thermodynamic Properties of the Elements. Amer. Chem. Soc., Washington, 1956.