

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. Б. Шацанова, Б. К. Касенов, В. П. Малышев, Термодинамика термической диссоциации мета- и пироарсената свинца, *ТВТ*, 1991, том 29, выпуск 1, 164–166

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: 18.97.9.174

17 января 2025 г., 06:51:50



где k_ω – решение уравнения $\text{Re } \varepsilon(k, \omega) = 0$. Оценим вклад $v_{pl}(\omega)$ вблизи порога включения механизма экранировки плазменными колебаниями, т. е. в длинноволновом пределе.

В этом случае имеем [9]

$$\text{Re } \varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left(1 + \frac{2\bar{\varepsilon}}{m} \frac{k^2}{\omega^2} \right), \quad (13)$$

где

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} m v_F^2 \left[\frac{T}{\varepsilon_F} \right]^{5/3} F_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (14)$$

– средняя энергия, приходящаяся на один электрон, определяется через функцию Ферми – Дирака порядка $3/2$.

Таким образом, из (13) получаем в длинноволновом приближении

$$v_{pl}(\omega) = \frac{2}{3} S(0) Z_i \omega_p^2 \frac{\sqrt{(\omega - \omega_p)/\omega_p}}{4\bar{\varepsilon}^{3/2}}, \quad \omega - \omega_p \ll \omega_p. \quad (15)$$

Отсюда видно, что с точностью до кулоновского логарифма для $v_{pl}(\omega)$ зависимость от параметров плазмы Z_i, N_i, N, T такая же, как и для $v_s(\omega)$ в формуле (27) из [1], и что при $(\omega - \omega_p) \sim \omega_p$ учет плазменных колебаний дает поправки к частоте столкновений порядка ее самой. Следует, однако, отметить, что в области частот $\omega - \omega_p \sim \omega_p$ в ряде случаев требуется учет переходов из состояний дискретного спектра.

Автор выражает благодарность В. Е. Фортову за постоянное внимание и поддержку работы.

Литература

1. Полищук А. Я. // ТВТ. 1990. Т. 28. № 5.
2. Маев С. А. // ЖТФ. 1970. Т. 40. С. 567.
3. Гервидс В. И., Коган В. И. // Тормозное излучение в кулоновском поле. Препринт ИАЭ № 2720, М., 1976.
4. Коган В. И., Кукушкин А. Б. // Письма ЖТФ, 1983. Т. 37. С. 272.
5. Lamougeux M., Feng I. J., Pratt R. H., Tseng H. K. // JQSRT. 1982. V. 27. P. 227.
6. Feng I. J., Lamougeux M., Pratt R. H., Tseng H. K. // Phys. Rev. A. 1983. V. 27. P. 3209.
7. Беспалов И. М., Полищук А. Я. // Письма ЖТФ. 1989. Т. 15. С. 4.
8. Бобров В. Б., Тригер С. А. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 514.
9. Ишимару С. Основные принципы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1975.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
27.12.89

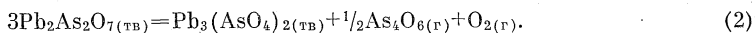
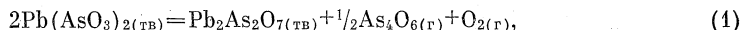
УДК 66.021.2+661.643+546.815 © 1991 г.

Р. Б. Шацанова, Б. К. Касенов, В. П. Малышев

ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ МЕТА- И ПИРОАРСЕНАТА СВИНЦА

При исследовании T - x фазовой диаграммы состояния системы $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{PbO}$ авторами данной работы обнаружены инконгруэнтно плавящиеся метаарсенат $\text{Pb}(\text{AsO}_3)_2$ ($T_{\text{пл}} = 963 \text{ K}$) и пироарсенат $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ($T_{\text{пл}} = 1073 \text{ K}$). Фазовая диаграмма указанной системы исследовалась в связи с тем, что известные в настоящее время сведения о термической устойчивости арсенатов свинца противоречивы [1–4], а их термодинамические свойства практически не исследованы.

Цель данной работы – тензиметрическое исследование мета- и пироарсената свинца и вычисление на его основе термодинамических характеристик термической диссоциации. На основе литературных данных схему диссоциации арсенатов свинца можно представить следующим образом:



Давление диссоциации арсенатов исследовалось при 822–989 K в откачанной до 0,133 Па кварцевой ампуле на специально собранной установке методом «точки росы». Температура измерялась хромель-алюмелевыми термомпарами (с погрешностью $\pm 2 \text{ K}$) с помощью цифрового милливольтметра В7-35. Каждая серия опытов повторялась 3 раза, и погрешность их определялась методом математической статистики с применением критерия Стьюдента. Для получения зависимостей $\lg pf(1/T)$ использовались уравнения давления пара арсенолита [5, 6]. На основе эксперимен-

Термодинамические характеристики термической диссоциации $Pb(AsO_3)_2$ и $Pb_2As_2O_7$ ($\Delta F' -$ в Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $\Delta_f H$ (298,15 К) – в кДж·моль $^{-1}$)

$T_{росы},$ К	$\lg p_{экср}$ [мм рт. ст.]	$T_{соли},$ К	III закон термодинамики			II закон термодинамики	
			$\Delta\Phi$	ΔH^0 (298,15 К)	$-\Delta_f H^0$ (298,15 К)	ΔH^0 (298,15 К)	$-\Delta_f H^0$ (298,15 К)
$Pb(AsO_3)_2$							
391±2	-2,711±0,059	822±1	218,99	305,7	1223,2	523,5	1368,8
423±2	-1,558±0,102	853±1	221,29	296,9	1218,8	525,5	1369,8
447±2	-0,772±0,046	892±1	223,94	286,3	1213,4	529,5	1371,8
		Среднее:		296,3±6,6	1218,4±3,3	526,2±2,2	1370,1±1,1
$Pb_2As_2O_7$							
433±2	-1,237±0,036	920±1	244,12	328,3	1475,6	539,1	1545,8
451±2	-0,677±0,053	944±2	244,88	322,7	1473,7	541,3	1546,6
484±1	0,204±0,015	986±2	246,13	312,9	1470,4	545,3	1547,9
		Среднее:		321,3±5,6	1473,2±1,9	541,9±2,3	1546,8±0,8

тальных данных установлено, что зависимость давления пара As_4O_6 над твердым $Pb(AsO_3)_2$ описывается уравнением ($p -$ в мм рт. ст.)

$$\lg p = -(20\ 234 \pm 706)/T + 21,99 \pm 0,76, \quad (3)$$

а над твердым $Pb_2As_2O_7$

$$\lg p = -(19\ 846 \pm 616)/T + 20,33 \pm 0,63. \quad (4)$$

Результаты измерений давления пара и вычисленные термодинамические характеристики арсенатов приведены в таблице. Решением уравнений (3), (4) найдены температуры полного разложения $Pb(AsO_3)_2$ и $Pb_2As_2O_7$, равные соответственно 1033 ± 4 и 1107 ± 6 К.

Расчет константы равновесия K_p реакций (1), (2) проводился по схеме [7]

$$K_p = p_{As_4O_6}^{1/2} p_{O_2}, \quad p_{O_2} = 2p_{As_2O_6}, \quad K_p = p_{As_4O_6}^{1/2} \cdot 2p_{As_2O_6} = 2p_{As_4O_6}^{1/2}. \quad (5)$$

Логарифмирование приводит к выражению

$$\lg K_p = \lg 2 + 3/2 \lg p_{As_4O_6}. \quad (6)$$

На основе уравнений (3)–(6) зависимости $\lg K_p \sim f(1/T)$ реакций термической диссоциации арсенатов имеют вид

$$\lg K_p = -(30\ 351 \pm 1059)/T + 28,96 \pm 1,14 \text{ для } Pb(AsO_3)_2, \quad (7)$$

$$\lg K_p = -(29\ 769 \pm 924)/T + 26,47 \pm 0,95 \text{ для } Pb_2As_2O_7, \quad (8)$$

откуда вычислены значения $\Delta_f H^0(T_{дис})$ и $\Delta S^0(T_{дис})$ $Pb(AsO_3)_2$ и $Pb_2As_2O_7$, равные соответственно $290,6 \pm 4,40$ и $190,0 \pm 5,9$ кДж/моль $^{-1}$, $277,2 \pm 10,9$ и $168,9 \pm 6,1$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$. При расчете термодинамических констант термической диссоциации арсенатов принималось во внимание отсутствие областей гомогенности на границах раздела фаз системы $As_2O_3 - PbO$.

Для определения $\Delta_f H^0$ (298,15 К) мета- и пироарсената свинца по II и III законам термодинамики отсутствующие в литературе термодинамические данные рассчитывались следующим образом. Стандартные энтропии $Pb(AsO_3)_2$, $Pb_2As_2O_7$ и $Pb_3(AsO_4)_2$, оцененные по инкрементам [8], равны соответственно 205,4; 274,5 и 362,8 Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$. Температурные зависимости теплоемкостей арсенатов, рассчитанные по методу Ландия [9], имеют следующий вид (Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$):

$$C_{pPb(AsO_3)_2} = 187,65 + 58,53 \cdot 10^{-3} T - 30,125 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (9)$$

в диапазоне температур (298–1033 К),

$$C_{pPb_2As_2O_7} = 221,08 + 70,04 \cdot 10^{-3} T - 1,4866 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (10)$$

в диапазоне температур 298–1107 К,

$$C_{pPb_3(AsO_4)_2} = 270,08 + 56,90 \cdot 10^{-3} T - 17,3 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (11)$$

в диапазоне температур 298–1303 К.

Правильность вычисленных значений теплоемкостей подтверждается тем, что полученная средняя величина теплоемкости $Pb_3(AsO_4)_2$ в интервале 298–370 К ($273,03$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$) согласуется с литературными данными ($274,05$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, [10]) с погрешностью 0,4%. Значения $\Delta_f H^0$ (298,15 К) рассчитывались исходя из данных [11] по схеме

$$\Delta \bar{G}(Pb_3(AsO_4)_2, \text{нас. р}) = \Delta_f G^0(Pb_3(AsO_4)_2, \text{тв.}, 298,15 \text{ К}), \quad (12)$$

$$\Delta \bar{G}(\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, \text{нас. р}) = \Delta_f G^0(\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, \text{р-р H}_2\text{O, ст. сост. 298,15 K}) + RT \ln a_{\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0(\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, \text{р-р H}_2\text{O, ст. сост. 298,15 K}) = \\ = 3\Delta_f G^0(\text{Pb}^{2+}, \text{р-р H}_2\text{O, ст. сост. 298,15 K}) + \\ + 2\Delta_f G^0(\text{AsO}_4^{3-}, \text{р-р H}_2\text{O, ст. сост. 298,15 K}), \end{aligned} \quad (14)$$

$$a_{\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2} = a_{\text{Pb}^{2+}}^3 a_{\text{AsO}_4^{3-}}^2, \quad (15)$$

$$a_{\text{Pb}^{2+}}^3 a_{\text{AsO}_4^{3-}}^2 = \text{ПР}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, \text{тв. 298,15 K}) = \Delta_f G^0(\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, \text{тв. 298,15 K}) + \\ + 298\Delta_r S^0(\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, 298,15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (17)$$

где $\Delta_f H^0(298,15)$, $\Delta_f G^0(298,15)$ – соответственно мольные энтальпии и энергии Гиббса образования из простых веществ, Дж·моль⁻¹; a – активность; ПР – произведение растворимости; $\Delta \bar{G}$ – парциальная энергия Гиббса, Дж·моль⁻¹; $\Delta_r S^0(298,15)$ – изменение энтропии реакции при 298,15 К, Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Необходимые данные для расчета по уравнениям (12)–(17) заимствованы из [12–14]. Вычисленная величина $\Delta_f H^0(298,15 \text{ K})$ $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ по соотношениям (12)–(17) составила –1715,5 кДж·моль⁻¹. На основе приведенных данных получены стандартные теплоты диссоциации и теплоты образования $\text{Pb}(\text{AsO}_3)_2$ и $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ из простых веществ (таблица).

Некоторого обсуждения требуют причины расхождения величин стандартной энтальпии диссоциации, полученных по II и III законам термодинамики. В расчетах использовались оценочные значения стандартной энтропии, коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоемкости и функции Φ' арсенатов. Каждая расчетная термодинамическая величина имеет свои погрешности. Например, при расчете функции $C_p f(T)$ по методу Ландия погрешность может достигать 10% [15]. Кроме того, если при расчете энтальпии образования по II закону учитываются только погрешности энтальпийных характеристик, то при вычислениях по III закону в интервал отклонений вносят свои вклады погрешности и энтропийных характеристик. В работе [16] отмечены причины аналогичных отклонений в термодинамических расчетах на примере арсената висмута. На основе вышесказанного рекомендуемые значения стандартных энтальпий образования $\text{Pb}(\text{AsO}_3)_2$ и $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ можно считать значения, полученные усреднением данных по II и III законам термодинамики, т. е. соответственно -1300 ± 80 и -1510 ± 40 кДж·моль⁻¹.

Литература

1. *Amadori M.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1938. V. 21. P. 122.
2. *Полукаров А. Н., Чундаева В. Д.* // В кн.: Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 73.
3. *Guerin H., Masson J., Matrat P. et al.* // Bull. Soc. Chim. France. 1953. N 4. P. 440.
4. *Черноруков Н. Г.* // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1977. Т. 13. № 9. С. 1696.
5. *Behren R. G., Rosenblatt G. M.* // J. Chem. Thermodyn. 1972. V. 4. N 2. P. 175.
6. *Karutz J., Stranski J.* // J. Anorgan. Allgem. Chem. 1957. B 292. N 5–6. S. 330.
7. *Shigematsu K., Kubo J.* // J. Mining Met. Inst. Jap. 1980. V. 96. N 1111. P. 623.
8. *Кумок В. Н.* // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
9. *Ландия Н. А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических соединений по стандартной энтропии. Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. С. 222.
10. *Перри Д. Г.* Справочник инженера-химика. Т. 1. Л.: Химия, 1969. 640 с.
11. *Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А.* Производство растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
12. *Robie R. A., Hewingway B. S., Fisher J. K.* Thermodynamic of Minerals and Related Substances at 298,15 K and 1 Bar (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington. 1978.
13. Термические константы веществ. Спр. Вып. 3./Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1968. 222 с.
14. Термические константы веществ. Спр. Вып. 4. Ч. 1./Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1970. 510 с.
15. *Морачевский А. С., Сладков И. Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. Спр. М.: Металлургия, 1985. 137 с.
16. *Шацанова Р. Б., Касенов Б. К., Малышев В. П.* // ТВТ. 1989. Т. 27. № 1. С. 187.