

УДК 544.3 : 549.641.1

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЕРОВСКИТА CaTiO_3 © 2019 г. С. И. Шорников^{a,*}^a Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия

*e-mail: sergey.shornikov@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2018 г.

После доработки 28.01.2019 г.

Принята к публикации 01.02.2019 г.

На основании данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, определены значения активностей оксидов в перовските CaTiO_3 в интервале температур 1791–2398 К. Определены величины энергии Гиббса, а также энтальпии и энтропии образования перовскита из индивидуальных оксидов, равные -39.88 ± 0.54 кДж/моль и 3.15 ± 0.28 Дж/(моль К) соответственно, и энтальпия плавления перовскита при температуре 2241 ± 10 К, равная 47.61 ± 1.84 кДж/моль.

Ключевые слова: масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена, термодинамические свойства перовскита

DOI: 10.1134/S0044453719080284

Титанат кальция CaTiO_3 —перовскит — был обнаружен Густавом Розе [1] в Уральских горах в 1839 г. и назван им в честь русского государственного деятеля графа Льва Перовского. Атомы титана в перовските расположены в узлах слабо искаженной кубической решетки. В центрах псевдокубов располагаются атомы кальция. Атомы кислорода образуют вокруг атомов титана октаэдры, которые немного развернуты и наклонены относительно идеальных положений. Структурой перовскита обладают высокотемпературные сверхпроводники, ионные проводники, а также многие магнитные и сегнетоэлектрические материалы.

Настоящая работа является продолжением исследований термодинамических свойств перовскита [2], представляющего особый интерес при производстве новых видов высокоогнеупорных конструкционных керамических материалов из чистых оксидов, обусловленного высокой температурой плавления и целым рядом специфических физико-химических свойств [3], которые могут найти применение в солнечной энергетике [4].

Термохимические данные о перовските [5–9] базируются на калориметрических измерениях значения энтропии образования перовскита $\Delta S_{298}(\text{CaTiO}_3)$, полученного Шомейтом [10], и высокотемпературной теплоемкости перовскита $C_p(\text{CaTiO}_3)$ в интервалах температур 15–398 К

[11], 293–773 К [12], 376–1184 К [13], 383–1794 К [14] и 413–1825 К [15], расхождения между которыми не превышают 5 Дж/(моль К) в области температур до 1200 К, однако при более высоких температурах довольно противоречивы (рис. 1).

Нейлор и Кук [14] определили энтальпию фазового перехода перовскита, равную 2.30 ± 0.07

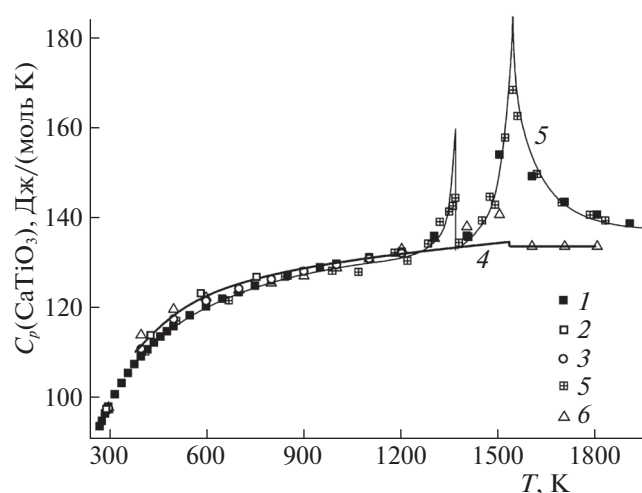


Рис. 1. Теплоемкость перовскита, определенная методом высокотемпературной калориметрии: 1–5 — в работах [11–15] соответственно, 6 — принятая в справочнике [7].

кДж/моль при температуре 1530 ± 1 К. Наблюдаемые Гайо и др. [15] перекрывающиеся фазовые переходы в перовските (рис. 1) объяснялись авторами последствиями структурных изменений – орторомбической (*Pbnm*) в орторомбическую (*Smct*) при температуре 1384 ± 10 К и наложением переходов – орторомбической в тетрагональную (*I4/mcm*) и тетрагональной в кубическую фазу (*Pm3m*) при температуре 1520 ± 10 К с тепловыми эффектами, равными 1.0 ± 0.5 и 5.5 ± 0.5 кДж/моль соответственно. Значительная аномалия теплоемкости перовскита $C_p(\text{CaTiO}_3)$ выше 1520 К могла быть обусловлена сильной разупорядоченностью кубической фазы вплоть до температуры плавления перовскита. Однако Яшима и Али [16] на основании дифракционных данных о структуре перовскита, полученных в интервале температур 296–1720 К, уточняют, что фазы *Smct* не существует, и утверждают, что сначала происходит переход (*Pbnm*) → (*I4/mcm*) при температуре 1512 ± 13 К, а затем переход (*I4/mcm*) → (*Pm3m*) при температуре 1635 ± 2 К.

Панфилов и Федосьев [17] методом калориметрической бомбы при сжигании стехиометрических смесей рутила TiO_2 и карбоната кальция CaCO_3 определили энтальпию реакции



(квадратными скобками обозначена конденсированная фаза, круглыми – газовая) и рассчитали энтальпию образования перовскита $\Delta H_{298}(\text{CaTiO}_3)$, равную -41.84 ± 1.88 кДж/моль (табл. 1). Полученное значение $\Delta H_{298}(\text{CaTiO}_3)$, хотя и имело значительную погрешность, обусловленную трудностью определения количеств веществ в продуктах реакции (1), однако удовлетворительно соответствовало более точным результатам Келли и др. [18], определивших эту величину по реакции



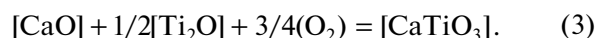
методом калориметрии растворения в смеси плавиковой и соляной кислот при более полном протекании реакций растворения, чем реакция сгорания (1).

Навротская и др. [11, 19–28] провели целый ряд исследований, выполненных различными калориметрическими методами (адиабатической калориметрией [11] и калориметрией растворения в солях $(\text{Li,Na})\text{VO}_2$ [19], $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ [20–22] и $\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ [23–28] в интервале температур 973–1074 К) и определили величину $\Delta H_7(\text{CaTiO}_3)$, находящуюся в пределах от -44 до -39 кДж/моль с погрешностью измерений до 2 кДж/моль (табл. 1). Такие расхождения могут быть вызваны свойствами используемых растворителей: оксидный растворитель $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ обладает низкой растворимостью перовскита и образующих его оксидов, расплав $\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ довольно летуч и стано-

вится непригодным при температурах выше 1000 К, а растворитель $(\text{Li,Na})\text{VO}_2$ гигроскопичен, что вызывает ряд трудностей при его синтезе [29]. Значение $\Delta H_{1078}(\text{CaTiO}_3)$, определенное Който и др. [30] подобным методом – калориметрии растворения в соли $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$, менее точно, но близко к результатам Навротской и др. [19–28].

Данные Сато и др. [13], полученные методом адиабатической калориметрии, в области температур выше 1000 К имеют несистематические отклонения до 7 кДж/моль в определении энтальпий ($H_7 - H_{298}$) и приблизительно такое же систематическое отклонение во всем интервале исследований в определении величины энтальпии образования перовскита $\Delta H_7(\text{CaTiO}_3)$ из оксидов (при расчете на 1 моль соединения), обусловленное применением в расчетах грубого полужемпирического приближения, предложенного в работе [31]. Вместе с тем, величины энтропии образования перовскита $\Delta S_{298}(\text{CaTiO}_3)$, определенные Сато и др. [13], находятся в удовлетворительном соответствии с полученными Келли и Мах [5] и в работах [11, 20], а также рассчитанными Жиллет и др. [32] на основании информации, полученной ими методом рамановской спектроскопии (табл. 1).

Голубенко и Резухина [33] методом ЭДС в интервале температур 1180–1290 К изучали гетерогенную реакцию



Электрод сравнения представлял собой смесь FeO и Fe (или NbO и Nb). В качестве твердого электролита использовали приготовленную смесь кристаллов $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2$. Энергию Гиббса перовскита $\Delta G_7(\text{CaTiO}_3)$ рассчитывали на основании компиляции довольно приблизительных литературных данных и собственных оценок термодинамических свойств соединения $[\text{Ti}_2\text{O}]$, что и обуславливает значительную погрешность определения этой величины (рис. 2). Позднее Резухина и др. [34] провели более точные измерения по определению значений $\Delta G_7(\text{CaTiO}_3)$ в области температур 888–972 К с гальванической ячейкой, использующей в качестве твердого электролита CaF_2 (рис. 2), хотя и в этом случае несистематические погрешности в определении величин $\Delta H_7(\text{CaTiO}_3)$ и $\Delta S_7(\text{CaTiO}_3)$ оказались также значительными (табл. 1).

Методом ЭДС с использованием такого же твердого электролита Тейлор и Шмальцрид [35] при температуре 873 К и Жакоб и Абрахам [36] в области температур 900–1250 К также определяли величины энергии Гиббса перовскита. Полученные значения $\Delta G_7(\text{CaTiO}_3)$ были близки к результатам Резухиной и др. [34].

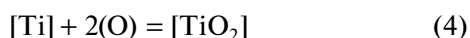
Таблица 1. Энтропия (ΔS_T , Дж/(моль К)) и энтальпия (ΔH_T , кДж/моль) образования перовскита из простых оксидов (при расчете на 1 моль соединения)

Метод исследования	T , К	ΔH_T	ΔS_T	Ссылка
HF/HCl калориметрия растворения	298		1.05 ± 0.21	[10]
HF/HCl калориметрия растворения	298	-40.48 ± 0.42	1.86 ± 0.71	[5, 18]
Калориметрия в бомбе	298	-41.84 ± 1.88		[17]
Адиабатическая калориметрия	298	-40.48 ± 1.65	2.40 ± 0.35	[11]
Адиабатическая калориметрия	298	-47.11 ± 1.41	2.72 ± 0.23	[13]
$\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ калориметрия растворения	298	-42.98 ± 1.96		[27]
ЭДС	888–972	-37.05 ± 3.28	4.62 ± 3.54	[34]
ЭДС	900–1250	-40.07 ± 0.05	3.15 ± 0.05	[36]
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ калориметрия растворения	973	-38.73 ± 1.34		[22]
$\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ калориметрия растворения	975	-42.25 ± 1.05		[24, 25]
$\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ калориметрия растворения	975	-41.88 ± 1.36		[26]
$\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ калориметрия растворения	976	-42.86 ± 1.71		[23]
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ калориметрия растворения	1046	-42.38 ± 1.82		[22]
$(\text{Li}, \text{Na})\text{VO}_2$ калориметрия растворения	1068 ± 2	-40.45 ± 1.15		[19]
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ калориметрия растворения	1073	-40.43 ± 1.87	4.37 ± 1.23	[20]
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ калориметрия растворения	1074	-43.78 ± 1.73		[21]
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ калориметрия растворения	1078	-42.83 ± 3.12		[30]
ЭДС	1180–1290	-26.88 ± 8.05	11.07 ± 6.44	[33]
Рамановская спектроскопия	1300		2.82 ± 1.29	[32]
Термохимические расчеты	1600–1800	-37.19 ± 0.14	5.85 ± 0.09	[7]
Термохимические расчеты	1600–2100	-38.23 ± 0.04	5.00 ± 0.02	[8]
Термохимические расчеты	1600–2100	-37.47 ± 0.03	5.60 ± 0.02	[9]
ДТА	1740 ± 20	-37.55 ± 3.76		[37]
Масс-спектрометрический эффузионный Кнудсена	1791–2241	-39.98 ± 0.54	3.15 ± 0.28	*
Масс-спектрометрический эффузионный Кнудсена	2241–2398	7.73 ± 1.76	24.39 ± 0.76	*

* Данная работа

Клим и др. [37] методом дифференциального термического анализа (ДТА) определили энтальпию реакции (2) при температуре 1740 ± 20 К и оценили энтальпию плавления перовскита, равную 56.65 ± 11.33 кДж/моль при температуре 2220 ± 20 К (табл. 2), что довольно близко к ранее сделанным термохимическим оценкам [9, 43].

Суито и др. [44, 45] при температуре 1873 К исследовали равновесие:



в шлаках CaO-TiO_x (или $\text{CaO-TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) с жидким никелем по отношению к кислороду и азоту в зависимости от содержания Тi (или Al) в металле с использованием тиглей из CaO или Al_2O_3 . В этом случае активность оксида титана также оценивали косвенным образом в зависимости от содержания в шлаке Al, Ti и O, используя данные об энергии Гиббса образования оксидов

(рис. 3б). Более точно Банон и др. [46] и Шорников и Арчаков [47] определили значения активностей CaO и TiO_2 (рис. 3) и энергию Гиббса перовскита $\Delta G_T(\text{CaTiO}_3)$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при относительно близких температурах (~ 2150 К). В пределах погрешностей, не превышающих 2.5 кДж/моль, полученные значения коррелировали между собой, однако величины $\Delta G_T(\text{CaTiO}_3)$ относились к температуре на ~ 1000 К выше, чем в уже рассмотренных ранее результатах (рис. 2).

Таким образом, имеющаяся экспериментальная термодинамическая информация о термодинамических свойствах перовскита в области температур до 1200 К представляется обширной, однако довольно неточной: различия в значениях теплоемкостей перовскита составляют до 5 Дж/(моль К), в энтальпиях и энтропиях образования перовскита – до 5 кДж/моль и до

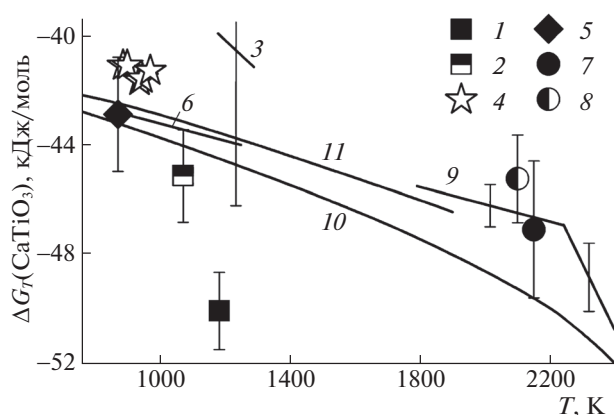


Рис. 2. Энергия Гиббса образования перовскита из простых оксидов (при расчете на 1 моль соединения), определенная: 1 и 2 – калориметрическими методами [13, 20] соответственно; 3–6 – методом ЭДС [33–36] соответственно; 7–9 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [46, 47] и в настоящей работе соответственно; и 10 и 11 – рассчитанная по термохимическим данным [9, 11] соответственно.

2 Дж/(моль К) соответственно (табл. 1). В области высоких температур (выше 1800 К) термодинамическая информация скудна и ограничивается результатами разрозненных экспериментов. Имею-

щиеся экспериментальные и теоретические термодинамические оценки, характеризующие плавление перовскита, приблизительно: значение температуры плавления перовскита находится в интервале от 2188 до 2243 К (по различным термохимическим данным), точность определения величины энтальпии плавления перовскита превышает 20%. Заметим, что данные, характеризующие плавление простых оксидов [3, 7–9, 38, 41–43], также довольно грубы (табл. 2).

Цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств перовскита масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в области высоких температур (выше 1800 К). Экспериментальные особенности аппаратуры детально описаны в ранее [48].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные данные для расчета активностей оксидов в перовските – парциальные давления компонентов газовой фазы над перовскитом (рис. 4), определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в интервале температур 1791–2182 К [2]. Значения активностей оксидов в

Таблица 2. Температуры, энтальпии и энтропии плавления соединений в системе CaO–TiO₂ (расчет на 1 моль соединения)

Соединение	T_{melt} , К	ΔH_{melt} , кДж/моль	ΔS_{melt} , Дж/(моль К)	Ссылка
CaO	2843	52.00	18.29	[43]
»	2845	79.50	27.94	[9]
»	2898	50.21	17.33	[3]
»	2900 ± 150	52.00 ± 5.00	17.93 ± 1.72	[41]
»	2980	51.21	17.19	[38]
»	3200	79.50	24.84	[8, 42]
CaTiO ₃	2188			[7]
»	2188	41.84	19.12	[40]
»	2220 ± 20	56.65 ± 11.33	25.52 ± 5.10	[37]
»	2233 ± 30			[6, 8]
»	2233	53.32	23.88	[9]
»	2241 ± 10	47.61 ± 1.84	21.24 ± 0.81	Данная работа
»	2243 ± 10			[39]
»	2243	63.65	28.38	[43]
TiO ₂	2098	47.70	22.73	[38]
»	2103			[7]
»	2103	66.90	31.81	[43]
»	2130 ± 20	66.94 ± 16.70	31.43 ± 7.84	[8, 42]
»	2130	46.02	21.61	[9]
»	2143	64.85	30.26	[3]
»	2185 ± 10	68.00 ± 8.00	31.12 ± 3.66	[41]

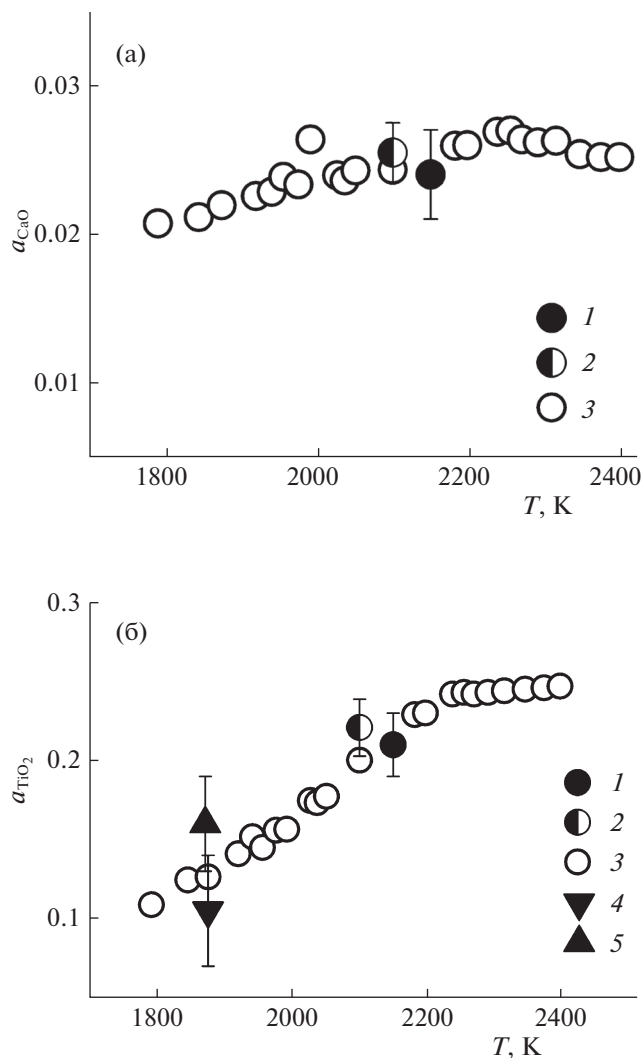


Рис. 3. Активности CaO (а) и TiO₂ (б) в перовските, определенные: 1–3 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [46, 47] и в настоящей работе соответственно; 4, 5 – при исследовании гетерогенных равновесий многокомпонентных расплавов [44, 45] соответственно.

перовските, приведенные на рис. 3, были рассчитаны на основании соотношения Льюиса [49]:

$$a_{\text{CaO}} = \frac{p_{\text{CaO}}}{p_{\text{CaO}}^{\circ}} = \frac{p_{\text{Ca}} p_{\text{O}}}{p_{\text{Ca}}^{\circ} p_{\text{O}}^{\circ}}, \quad (5)$$

$$a_{\text{TiO}_2} = \frac{p_{\text{TiO}_2}}{p_{\text{TiO}_2}^{\circ}} = \left(\frac{p_{\text{TiO}}}{p_{\text{TiO}}^{\circ}} \right) \left(\frac{p_{\text{O}}}{p_{\text{O}}^{\circ}} \right), \quad (6)$$

где p_i и p_i° – величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над перовскитом и простым оксидом (чистым компонентом), соответственно.

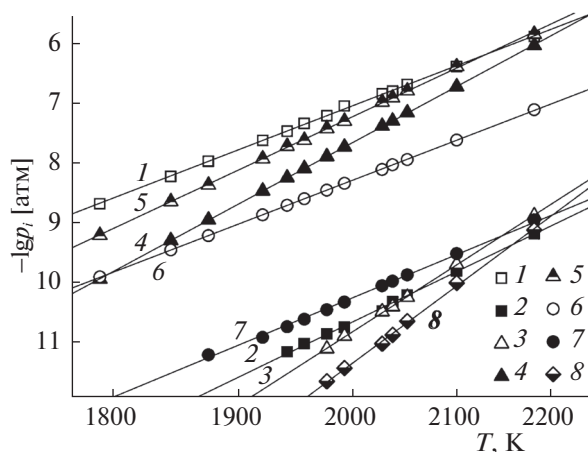


Рис. 4. Парциальные давления компонентов газовой фазы над перовскитом [2]: 1 – Ca, 2 – CaO, 3 – Ti, 4 – TiO, 5 – TiO₂, 6 – O, 7 – O₂, 8 – CaTiO₃.

Величины активностей оксидов в перовските в кристаллическом состоянии в области более высоких температур (2182–2241 К) были найдены с использованием данных [47], полученных при исследовании испарения расплавов системы CaTiO₃–SiO₂, составы которых за счет преимущественного испарения диоксида кремния из расплава достигали линии ликвидуса области “CaTiO₃ + жидкость” [39] (рис. 5). Значения a_{CaO} и a_{SiO_2} рассчитывались в этом случае по методу Белтона–Фруехана [50] по следующему соотношению:

$$\ln a_i = -\int x_j d \ln \frac{a_j}{a_i} - \int x_k d \ln \frac{a_k}{a_i}, \quad (7)$$

в котором соотношение величин активностей, учитывая соотношения (5) и (6), можно было легко преобразовать к соотношению величин ионных токов (I_i), пропорциональных значениям парциальных давлений компонентов газовой фазы, минимизируя тем самым величину несистематической погрешности эксперимента:

$$\ln a_{\text{SiO}_2} = -\int x_{\text{CaO}} d \ln \frac{I_{\text{Ca}}}{I_{\text{SiO}}} - \int x_{\text{TiO}_2} d \ln \frac{I_{\text{TiO}}}{I_{\text{SiO}}}, \quad (8)$$

$$\ln a_{\text{CaO}} = -\int x_{\text{SiO}_2} d \ln \frac{I_{\text{SiO}}}{I_{\text{Ca}}} - \int x_{\text{TiO}_2} d \ln \frac{I_{\text{TiO}}}{I_{\text{Ca}}}, \quad (9)$$

значения a_{TiO_2} были рассчитаны из величин активностей оксидов кальция и кремния по уравнению Гиббса–Дюгема:

$$\ln a_{\text{TiO}_2} = -\int \frac{x_{\text{CaO}}}{x_{\text{TiO}_2}} d \ln a_{\text{CaO}} - \int \frac{x_{\text{SiO}_2}}{x_{\text{TiO}_2}} d \ln a_{\text{SiO}_2}. \quad (10)$$

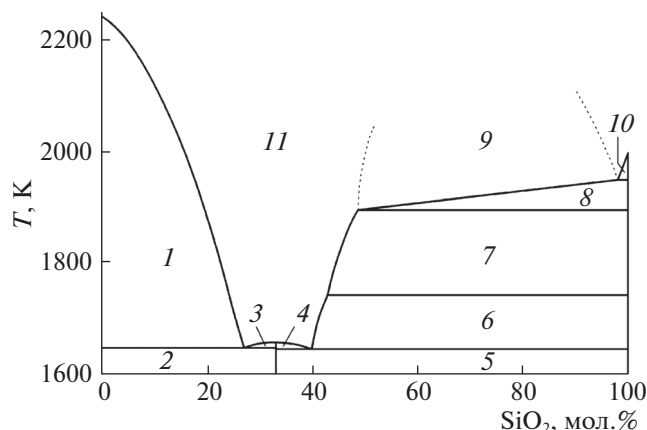


Рис. 5. Диаграмма состояния $\text{CaTiO}_3\text{-SiO}_2$ [39]. Обозначения: 1 – CaTiO_3 + жидкость, 2 – CaTiO_3 + CaTiSiO_5 , 3 и 4 – CaTiSiO_5 + жидкость, 5 – CaTiSiO_5 + SiO_2 (тридимит), 6 – SiO_2 (тридимит) + жидкость, 7 – SiO_2 (кристобалит) + жидкость, 8 – SiO_2 (кристобалит) + две жидкости, 9 – две жидкости, 10 – SiO_2 (кристобалит) + жидкость, 11 – жидкость.

Величина энергии Гиббса перовскита $\Delta G_T(\text{CaTiO}_3)$ была найдена по известному соотношению [51]:

$$\Delta G_T(\text{CaTiO}_3) = RT \sum_i x_i \ln a_i, \quad (11)$$

где x_i – мольная доля оксида ($\sum_i x_i = 1$) и приведена на рис. 2 в сопоставлении с данными, имеющимися в литературе. Значения энтальпии и энтропии образования перовскита были рассчитаны методом наименьших квадратов из температурной зависимости $\Delta G_T(\text{CaTiO}_3)$:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad (12)$$

в приближении постоянства этих величин в рассматриваемом интервале температур (табл. 1).

Величины активностей оксидов, рассчитанные по соотношениям (9) и (10), также приведены на рис. 3. Эти данные позволяли рассчитать энергии Гиббса перовскита в жидком состоянии и по соотношению (11) найти энтальпии и энтропии образования перовскита в жидком состоянии, равные $\Delta H_T(\text{CaTiO}_3) = 7.73 \pm 1.76$ кДж/моль и $\Delta S_T(\text{CaTiO}_3) = 24.39 \pm 0.76$ Дж/(моль К) соответственно. Из разностей величин энтальпий (или энтропий), относящихся к жидкой (*liq*) и к кристаллической (*sol*) фазам были рассчитаны энтальпия, энтропия и температура плавления перовскита (табл. 2) по следующим соотношениям [51]:

$$\Delta H_{melt} = \Delta H_{liq} - \Delta H_{sol}, \quad (13)$$

$$\Delta S_{melt} = \Delta S_{liq} - \Delta S_{sol}, \quad (14)$$

$$T_{melt} = \frac{\Delta H_{liq} - \Delta H_{sol}}{\Delta S_{liq} - \Delta S_{sol}} = \frac{\Delta H_{melt}}{\Delta S_{melt}}. \quad (15)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из рис. 3, определенные в настоящей работе по соотношениям (5), (6) и (9), (10) значения активностей оксидов в перовските согласуются между собой в рассматриваемой температурной области. Наблюдается незначительная тенденция повышения активностей оксидов кальция (рис. 3а) и титана (рис. 3б) в кристаллической фазе перовскита с ростом температуры. В области жидкой фазы эта тенденция менее замета. Величины активностей оксидов в перовските (рис. 3), полученные в настоящей работе, удовлетворительно коррелируют с определенными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [46, 47]. Активности оксида титана (рис. 3б), рассчитанные на основании исследований равновесий в шлаках в работах [44–45], довольно приближительны, хотя и не противоречат результатам настоящей работы.

Значения энергий Гиббса перовскита, определенные в интервале температур 800–1200 К методами ЭДС [33–36] и калориметрии растворения [20], удовлетворительно коррелируют с полученными в настоящей работе. На рис. 2 можно заметить хорошее совпадение наших данных с результатами термодимических расчетов, выполненных Вудфилд и др. [11]. Расхождение с термодимическими данными, рассчитанными Бейл и др. [9], максимально в области точки плавления перовскита, но не превышает 3 кДж/моль.

Как следует из табл. 1, определенные в настоящей работе величины $\Delta H_T(\text{CaTiO}_3)$ и $\Delta S_T(\text{CaTiO}_3)$ коррелируют с результатами работ, выполненных методом калориметрии растворения [19, 20, 22, 23, 30] и методом ЭДС [34, 36], выполненными при более низких температурах, а также в близкой температурной области методом рамановской спектроскопии [32] и методом ДТА [37].

Рассчитанные по соотношениям (13)–(15) величины, характеризующие плавление перовскита (табл. 2), удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, полученными Климм и др. [37], к которым наиболее близки термодимические оценки, сделанные Бейл и др. [9] и Нерад и Данек [43]. Оценка энтальпии плавления перовскита, сделанная по известному эмпирическому правилу Вальдена [52]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{melt} &= 8.8 \text{ [Дж/(г-ат К)]} T_{melt} = \\ &= 49.39 \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (16)$$

также довольно близка к результату, полученному в настоящей работе.

Таким образом, на основании данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, определены значения активностей оксидов в перовските CaTiO_3 в области температур 1791–2398 К, относящиеся как к кристаллическому, так и к жидкому состоянию перовскита. Найденные величины энергии Гиббса, а также энтальпии и энтропии образования перовскита из простых оксидов (-39.88 ± 0.54 кДж/моль и 3.15 ± 0.28 Дж/(моль К) соответственно) и энтальпия плавления перовскита при температуре 2241 ± 10 К (47.61 ± 1.84 кДж/моль, при расчете на 1 моль соединения) удовлетворительно соответствуют имеющейся термодинамической информации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор искренне благодарен О.И. Яковлеву (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН) за постоянное внимание и полезное обсуждение при написании настоящей публикации и М.А. Назарову (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН) за поддержку, оказанную автору при выполнении настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН “Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике” и РФФИ (проект № 19-05-00801А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rose G. // J. Prakt. Chem. 1840. V. 19. № 1. P. 459.
- Shornikov S.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 6. P. 866.
- Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
- Coontz R. // Sci. 2013 V. 342. № 6165. P. 1438.
- Kelley K.K., Mah A.D. // U. S. Bur. Min. Repts. 1959. № 5490. 48 p.
- Reznitskii L.A., Guzei A.S. // Russ. Chem. Rev. 1978. V. 47. № 2. P. 99.
- Robie R.A., Hemingway B.S. // U. S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 461 p.
- Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
- Bale C.W., Belisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melancon C., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M.-A. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 // CALPHAD. 2016. V. 54. P. 35.
- Shomate C. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 6. P. 964.
- Woodfield B.F., Shapiro J.L., Stevens R. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. № 12. P. 1573.
- Buyck W.J. // J. Nucl. Mater. 1982. V. 107. № 1. P. 78.
- Sato T., Yamazaki S., Yamashita T. et al. // J. Nucl. Mater. 2001. V. 294. P. 135.
- Naylor B.F., Cook O.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 6. P. 1003.
- Guyot F., Richet P., Courtial P., Gillet P. // Phys. Chem. Miner. 1993. V. 20. № 3. P. 141.
- Yashima M., Ali R. // Solid State Ionics. 2009. V. 180. № 2–3. P. 120.
- Панфилов Б.И., Федосьев Н.Н. // Журн. неорг. химии. 1964. Т. 9. № 12. С. 2685–2692.
- Kelley K.K., Todd S.S., King E.G. // U. S. Bur. Min. Repts. 1954. № 5059. 37 p.
- Takayama-Muromachi E., Navrotsky A. // J. Solid State Chem. 1988. V. 72. № 2. P. 244.
- Prasanna T.R.S., Navrotsky A. // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 12. P. 3121.
- Linton J., Navrotsky A., Fei Y. // Phys. Chem. Miner. 1998. V. 25. № 8. P. 591.
- Putnam R.L., Navrotsky A., Woodfield B.F. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. № 2. P. 229.
- Helean K.B., Navrotsky A., Vance E.R. et al. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 303. № 2–3. P. 226.
- Navrotsky A. // ECS Trans. 2012. V. 45. № 1. P. 11.
- Navi N.U., Shneck R.Z., Shvareva T.Y. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 5. P. 1717.
- Sahu S.K., Maram P.S., Navrotsky A. // J. Amer. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 11. P. 3670.
- Feng D., Shivaramaiah R., Navrotsky A. // Amer. Miner. 2016. V. 101. № 9. P. 2051.
- Gong W., Wu L., Navrotsky A. // J. Amer. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 3. P. 1361.
- Topor N.D., Suponitskii Yu.L. // Russ. Chem. Rev. 1984. V. 53. № 9. P. 827.
- Koito S., Akaogi M., Kubota O., Suzuki T. // Phys. Earth Planet. Inter. 2000. V. 120. № 1–2. P. 1.
- Aronson S. // J. Nucl. Mater. 1982. V. 107. № 2–3. P. 34.
- Gillet P., Guyot F., Price G.D. et al. // Phys. Chem. Miner. 1993. V. 20. № 3. P. 159.
- Голубенко А.Н., Резухина Т.Н. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 12. С. 2920.
- Резухина Т.Н., Левицкий В.А., Френкель М.Я. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1966. Т. 2. № 2. С. 325.
- Taylor R.W., Schmalzried H. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 9. P. 2444.
- Jacob K.T., Abraham K.P. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. № 6. P. 816.
- Klimm D., Schmidt M., Wolff N. et al. // J. Cryst. Growth. 2018. V. 486. P. 117.
- Kelley K.K. // U. S. Min. Bull. 1936. № 393. 166 p.
- DeVries R.C., Roy R., Osborn E.F. // J. Amer. Ceram. Soc. 1955. V. 38. № 5. P. 158.
- Bottinga Y., Richet P. // Earth Planet. Sci. Lett. 1978. V. 40. P. 382.
- Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.

- Справочник (под ред. В. П. Глушко). М.: Наука. 1978–1982.
42. *Chase M.W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Monograph № 9. 1951 p.
43. *Nerad I., Danek V.* // Chem. Pap. 2002. V. 56. № 2. P. 77.
44. *Cho S.-W., Suito H.* // Met. Mater. Trans. A. 1994. V. 25. № 2. P. 5.
45. *Kishi M., Suito H.* // Steel Res. 1994. V. 65. № 7. P. 261.
46. *Banon S., Chatillon C., Allibert M.* // Can. Met. Q. 1981. V. 20. № 1. P. 79.
47. *Shornikov S.I., Archakov I.Yu.* // Proc. II Intern. Symp. on High Temperature Mass Spectrometry. Ed. L. Kudin, M. Butman, A. Smirnov. Ivanovo: ISUCST, 2003. P. 112.
48. *Shornikov S.I., Archakov I.Yu., Chemekova T.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. № 5. P. 677.
49. *Lewis G.N., Randall M.* Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. N. Y. and London: McGraw-Hill book comp., 1923. 676 p.
50. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // Met. Trans. B. 1971. V. 2. № 1. P. 291.
51. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. London: Longman, 1954. 543 p.
52. *Куликов И.С.* Термическая диссоциация соединений. М.: Metallurgia, 1969. 2-е изд. 576 с.