

С. П. ГОРДИЕНКО
Б. В. ФЕНОЧКА
Г. Ш. ВИКСМАН

ТЕРМО -
ДИНАМИКА
СОЕДИНЕНИЙ
ЛАНТАНОИДОВ

СПРАВОЧНИК

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

С. П. ГОРДИЕНКО,
Б. В. ФЕНОЧКА,
Г. Ш. ВИКСМАН

ТЕРМОДИНАМИКА СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

СПРАВОЧНИК

КИЕВ
«НАУКОВА ДУМКА»
1979

Термодинамика соединений лантаноидов: Справочник/Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Вискман Г. Ш.— Киев: Наук. думка, 1979.— 376 с.

Справочник содержит сведения о структуре и термодинамических свойствах (составе и давлении пара, энтальпиях и энтропиях реакций испарения, атомизации, диссоциации, образовании) редкоземельных металлов и их тугоплавких соединений с бором, углеродом, азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой, висмутом, кислородом, серой, селеном и теллуром. В справочнике также представлены таблицы термодинамических функций (теплоемкости, энтальпии, энтропии, приведенного потенциала) указанных соединений в конденсированном и газообразном состояниях.

Материалы справочника могут быть использованы при проведении термодинамических расчетов различного рода реакций с участием рассмотренных соединений и полезны для химиков, физико-химиков, технологов, а также студентов соответствующего профиля.

Списки литературы в конце глав.

Ответственный редактор

В. В. ФЕСЕНКО

Рецензенты

В. А. ЛАВРЕНКО, В. Б. ЧЕРНОГОРЕНКО

Редакция химической литературы

Г 00001-394 499-79 1 805 000 000
M221(04)-79

© Издательство «Наукова думка», 1979

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние три десятилетия изучены способы получения, диаграммы состояния, разнообразные физические и химические свойства большого числа соединений, интерметаллидов и сплавов редкоземельных металлов. В результате исследований установлено, что из всех соединений редкоземельных металлов с элементами Периодической системы окислы, бориды, карбиды, халькогениды и нитриды характеризуются повышенными (более 1500 К) температурами плавления и рядом специфических свойств, благодаря которым они рассматриваются как перспективные материалы для новой техники. При разработке промышленной технологии синтеза соединений редкоземельных металлов и получения изделий на их основе необходимо знание термодинамических характеристик. С научной точки зрения изучение физико-химических (термодинамических) свойств соединений редкоземельных металлов представляет интерес в связи с тем, что энтальпии сублимации, испарения, диссоциации, атомизации, энергии диссоциации газообразных молекул являются прямыми характеристиками прочности химической связи в этих соединениях.

Термодинамике редкоземельных металлов и их тугоплавких соединений посвящено большое число работ, однако имеющиеся сведения приведены в различных справочниках и оригинальных отечественных и иностранных статьях. Разобшенность материала и различия в представлении создают трудности в его использовании и выборе объективных данных. Целью настоящего справочника являлось обобщение известных до 1978 г. включительно сведений о термодинамических характеристиках тугоплавких соединений редкоземельных металлов.

Авторы стремились достаточно полно охватить оригинальную литературу, отдавая при этом предпочтение обобщающим работам. При наличии нескольких данных о термодинамических характеристиках выбирались наиболее надежные значения, а если для этого не было достаточного основания, приводилось несколько значений.

Между авторами работа распределилась следующим образом. Введение написал С. П. Гордиенко, сводную таблицу Б. В. Феночка, С. П. Гордиенко, разделы II, III и XI — С. П. Гордиенко, раздел V — С. П. Гордиенко при участии В. Ф. Гольника, разделы I, IV, VI, VIII — Г. Ш. Виксман, разделы IX, X, XII — Б. В. Феночка. Большую часть раздела V (Фосфиды) написал В. Ф. Гольник, за что авторы выражают ему свою глубокую признательность.

Авторы выражают благодарность В. А. Лавренко и В. Б. Черногоренко за сделанные замечания по рукописи. Авторы будут благодарны читателям за критические замечания и рекомендации по материалу справочника.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

| <i>Символ</i> | <i>Названия</i> | <i>Единицы измерения</i> |
|----------------------|---|--------------------------|
| <i>M</i> | молекулярный вес | а. е. м. |
| <i>T</i> | температура | град, К |
| <i>V</i> | объем | см ³ |
| <i>P</i> | давление | атм |
| <i>R</i> | газовая постоянная | кал/моль · град |
| <i>C_p</i> | теплоемкость при постоянном давлении | кал/моль · град |
| <i>G</i> | свободная энергия (энергия Гиббса) | кал/моль |
| <i>H</i> | энтальпия | кал/моль |
| <i>S</i> | энтропия | кал/моль · град |
| <i>K</i> | константа равновесия (функция давления) | (атм) |
| <i>D</i> | энергия диссоциации (энтальпия диссоциации, атомизация) газобразных молекул | кал/моль |

| <i>Индексы</i> | | | |
|----------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| <i>s</i> | твердое | <i>vap, v</i> | испарение |
| <i>l</i> | жидкое | <i>dis</i> | диссоциация |
| <i>g</i> | газообразное | <i>at</i> | атомизация |
| <i>m</i> | плавление | <i>tr, α — β, ...</i> | фазовый переход |
| <i>b</i> | кипение | <i>f</i> | образование |
| <i>sub</i> | сублимация | | стандартное состояние |

Термодинамические сведения, необходимые для проведения расчетов реакций с участием того или иного соединения, включают данные об агрегатном и фазовом состоянии соединения в рассматриваемом температурном интервале, энтальпию и энтропию фазовых переходов, энтальпию и энтропию образования и термодинамические функции соединения. Основу создания таблиц термодинамических функций, как известно, составляет температурная зависимость теплоемкости или энтальпии в широком интервале температур. Располагая такими зависимостями и отмеченными выше сведениями можно рассчитать энтальпию, энтропию и свободную энергию (энергию Гиббса) соединения при любой температуре. При рассмотрении высокотемпературных реакций необходимы данные о составе паров, парциальных давлениях компонентов пара и термодинамических характеристиках газообразных молекул.

Перечисленные характеристики могут быть получены различными методами. Идентификация фазового состояния соединения производится на основании химического, спектрального, рентгеновского и металлографического анализов. Низкотемпературная калориметрия позволяет найти температурную зависимость теплоемкости, а калориметрия при высоких температурах используется для определения температурной зависимости энтальпии. Для определения характеристик образования соединений применяются методы калориметрии сжигания в атмосфере кислорода, фтора, хлора, а также калориметрия растворения в различных растворителях и прямого синтеза в калориметрической бомбе. Кроме того, термодинамические характеристики могут быть определены на основании результатов исследований поведения соединений при повышенных температурах в гальванических ячейках и при переходе в парообразное состояние (методы Кнудсена и Ленгмюра). Два последних метода в сочетании с масс-спектрометрическим анализом широко используются при определении состава паров и величин парциальных давлений компонентов пара. Для расчета термодинамических характеристик газообразных молекул используются спектральные данные, однако сведения о молекулярных постоянных газообразных соединений редкоземельных элементов крайне ограничены и поэтому при расчете термодинамических функций часто используются оценочные величины, а энергии диссоциации молекул рассчитываются, исходя из результатов исследований обменных реакций в газовой фазе, или иных реакций с участием рассматриваемого газообразного соединения.

Наряду с экспериментально определенными термодинамическими характеристиками в литературе имеются обширные сведения, полученные различными приближенными способами оценки. Среди них наиболее часто используется способ анионно-катионных вкладов; линейной зависимости одноименных характеристик и разных их комбинаций, (сумм, разностей, отношений) для однотипных соединений редкоземельных металлов

с различными элементами Периодической системы (обычно одной группы); постоянной величины разницы одноименных характеристик однотипных соединений и другие сравнительные способы оценки.

Кроме сравнительных способов оценки при определении термодинамических характеристик применяются методы расчетов, основанные на теоретических и эмпирических соотношениях различных физических и физико-химических констант, величины которых часто также оцениваются различными приближенными способами. Так, в ряде работ авторов справочника по определению термодинамических характеристик твердых соединений редкоземельных металлов применен способ расчета, основанный на оценке вкладов в теплоемкость за счет колебаний решетки, электронного газа, вклада в результате магнитных превращений и термического возбуждения внутривалентных электронов, ангармонизма и т. д.

В случае газообразных соединений способы расчета термодинамических функций по модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, основанные на молекулярных постоянных, широко описаны в литературе, однако молекулярные постоянные газообразных соединений редкоземельных элементов, за малым исключением, неизвестны. В связи с этим при оценке молекулярных постоянных газообразных соединений редкоземельных элементов пользуются сравнением с изоэлектронными газообразными соединениями или различными соотношениями физических характеристик и молекулярных постоянных (например, формулы Гугенгеймера).

В отечественной и иностранной литературе достаточно полно описаны особенности, преимущества и недостатки различных методов определения термодинамических характеристик в широком интервале температур, а в оригинальных работах приводятся методические особенности измерений и расчетов.

Даже краткое рассмотрение методов и методических особенностей определения термодинамических свойств существенно увеличило бы, объем настоящего справочника, не увеличив его информативной ценности, и поэтому не приводится. Однако точность определения различных термодинамических характеристик имеет первостепенное значение и должна быть рассмотрена особо.

Как известно, экспериментально определенные величины содержат случайные и систематические ошибки. Случайные ошибки обычно определяются статистической обработкой результатов и приводятся в оригинальных работах. Систематические ошибки могут быть обнаружены при сопоставлении результатов и методических особенностей различных работ. Выявление и устранение этих ошибок осложнено в случае тугоплавких соединений редкоземельных металлов ограниченностью информации.

В общем случае о величине случайных ошибок можно судить, зная метод получения рассматриваемых характеристик. Так, низкотемпературная теплоемкость, измеряемая адиабатической калориметрией, характеризуется точностью 0,2—0,5%. Калориметрические измерения при повышенных и высоких температурах теплоемкости и энтальпии имеют относительную точность 0,5—2% в зависимости от температурного диапазона. Расчет энтальпии и энтропии, исходя из теплоемкости, приводит к величинам с ошибкой 5—10%. Калориметрические определения термодинамических характеристик образования методами сжигания и растворения приводят к разностям больших тепловых эффектов и содержат ошибки до 5—10%. Более точные значения энтальпии образования (1—3%) получаются при использовании калориметрии прямого синтеза, но этот метод не всегда приемлем. Высокой точностью определения термодинамических величин характеризуется метод измерения ЭДС (относительная точность 0,1—0,5%), но этот метод имеет температурные ограничения.

Измерения парциальных давлений компонентов паров и расчет энтальпий и энтропий реакций с участием газообразных компонентов на основа-

нии измерений по методу Кнудсена и Ленгмюра характеризуются точностью 5—10%, а при использовании их в сочетании с масс-спектрометрическим анализом, за счет необходимости калибровки чувствительности масс-спектрометра, точность измерений давления пара падает до 40% и более.

Точность определения термодинамических характеристик сравнительными способами зависит от точности исходных данных, используемых при установлении соответствующих зависимостей, и понижается с возрастанием сложности оценки. Однако в ряде случаев было установлено, что оцененные, а затем экспериментально определенные характеристики совпадают с точностью 1—3%.

Особо следует остановиться на точности определения термодинамических характеристик газообразных соединений редкоземельных элементов. В основном эти величины получены различными сравнительными и оценочными методами, причем в оригинальных работах наблюдается произвол в выборе молекулярных постоянных, особенно в величинах межатомных расстояний и характеристических частот, разница которых достигает 10—20%, но, несмотря на это различие в термодинамических функциях, обычно укладывается в 10%. Величины энергий диссоциации газообразных соединений, определенные масс-спектрометрическим методом, имеют точность на уровне 5%.

Оригинальный материал, включенный в справочник, приводится с величиной случайных ошибок, рассчитанных в цитируемых работах.

Как отмечалось, в настоящий справочник включены сведения о термодинамических свойствах соединений редкоземельных металлов, характеризующихся повышенными температурами плавления. К этим соединениям относятся бориды, карбиды, нитриды и пниктиды, окислы и халькогениды. С целью удобства пользования справочником в его состав включены данные о термодинамике редкоземельных металлов, а также бора, углерода, азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, кислорода, серы, селена и теллура.

В справочнике использована такая последовательность представления материала. Фактическому материалу предшествует сводная таблица термодинамических свойств всех рассмотренных в справочнике соединений, главным образом в стандартных условиях. В состав сводной таблицы включены сведения об агрегатном состоянии соединения, температуры плавления, стандартные значения $C_{p,298}$, $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, S_{298}° , $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, D_{298}° или D_0° , отмечены элементы и соединения, для которых представлен табличный материал. В случае отсутствия стандартных термодинамических характеристик в сводную таблицу включены имеющиеся величины. Затем следует описательная часть, в которой приведены основные термодинамические свойства рассматриваемых соединений. В начале приведены сведения о термодинамике редкоземельных металлов, затем боридов, карбидов, нитридов, фосфидов, арсенидов, антимонидов, висмутидов, окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов. Каждый из видов соединений выделен в особую главу. Внутри главы материал располагается в соответствии с положением редкоземельного элемента в Периодической системе. В системе металл — неметалл соединения размещены в порядке увеличения содержания неметалла, причем конденсированное состояние предшествует газообразному. Глава заканчивается сведениями о термодинамических свойствах неметалла. Фактический материал в случае твердых соединений (конденсированное состояние) представлен следующим образом: структура, теплоемкость, энтальпия, энтропия, состав пара, характеристики реакций, термодинамические функции. В разделе «структура» приводятся сведения о кристаллографических характеристиках, полиморфизме, температурных интервалах существования фаз. Раздел «теплоемкость» содержит сведения об измерениях и оценках теплоемкости от низких до высоких температур. В случае,

Сводная таблица термодинамических характеристик тугоплавких соединений редкоземельных металлов

| Соединение | Состояние | T_m | $C_p, 298$ | $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ | S_{298} | $\Delta H_{f, 298}^\circ$ | $\Delta H_{at, 298}^\circ (D_{298}^\circ)$ | Таблица термодинамических функций |
|-----------------|-----------|-------|------------|-----------------------------|-----------|---------------------------|--|-----------------------------------|
| Sc | (s) | 1812 | 6,10 | 1247 | 8,28 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 5,28 | 1674 | 41,75 | 90500 | — | + |
| Sc ₂ | (g) | — | 8,72 | 2380 | 56,05 | 154232 | 25900 ¹ | + |
| Y | (s) | 1799 | 6,34 | 1426 | 10,62 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 6,18 | 1639 | 42,87 | 101000 | — | + |
| Y ₂ | (g) | — | — | — | — | 160774 ¹ | 37300 ¹ | + |
| La | (s) | 1193 | 6,48 | 1593 | 13,60 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 5,44 | 1509 | 43,56 | 103000 | — | + |
| La ₂ | (g) | — | — | — | — | 148568 ¹ | 57600 ¹ | — |
| Ce | (s) | 1071 | 6,44 | 1740 | 16,60 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 5,15 | 1594 | 45,81 | 111600 | — | + |
| Ce ₂ | (g) | — | — | — | — | 143312 ¹ | 57000 ¹ | — |
| Pr | (s) | 1204 | 6,56 | 1773 | 17,67 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 5,11 | 1437 | 45,34 | 89090 | — | + |
| Nd | (s) | 1289 | 6,55 | 1705 | 16,99 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 5,28 | 1498 | 45,24 | 78300 | — | + |
| Nd ₂ | (g) | — | — | — | — | 117618 ¹ | 39000 ¹ | — |
| Pm | (s) | 1300 | 6,50 | 1750 | 17,2 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 5,80 | 1545 | 44,69 | 79000 | — | + |
| Sm | (s) | 1345 | 7,06 | 1810 | 16,61 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 7,26 | 1953 | 43,72 | 49400 | — | + |
| Eu | (s) | 1090 | 6,48 | 1915 | 19,31 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 45,10 | 41900 | — | + |
| Eu ₂ | (g) | — | — | — | — | 78868 ¹ | 7000 ¹ | — |
| Gd | (s) | 1585 | 8,86 | 2127 | 16,24 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 6,58 | 1825 | 46,42 | 95000 | — | + |
| Tb | (s) | 1630 | 6,91 | 2253 | 17,52 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 5,90 | 1779 | 48,55 | 92900 | — | + |
| Tb ₂ | (g) | — | — | — | — | 152752 ¹ | 34000 ¹ | — |
| Dy | (s) | 1682 | 6,72 | 2119 | 17,90 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 46,79 | 71400 | — | + |
| Ho | (s) | 1743 | 6,49 | 1119 | 17,93 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1461 | 46,72 | 71900 | — | + |
| Ho ₂ | (g) | — | — | — | — | 125470 ¹ | 19000 ¹ | — |
| Er | (s) | 1795 | 6,71 | 1767 | 17,49 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 46,35 | 75800 | — | + |
| Tm | (s) | 1818 | 6,46 | 1768 | 17,69 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 45,51 | 59100 | — | + |
| Yb | (s) | 1097 | 6,39 | 1604 | 14,30 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 41,35 | 36300 | — | + |
| Lu | (s) | 1936 | 6,40 | 1527 | 12,18 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,99 | 1482 | 44,14 | 102200 | — | + |
| Lu ₂ | (g) | — | — | — | — | 171870 ¹ | 33000 ¹ | — |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,298}$ | $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ | S_{298} | $\Delta H_{f,298}^\circ$ | $\Delta H_{at,298}^\circ (D_{298})$ | Таблица термодинамических функций |
|--------------------------------|-----------|-------------------|--|-----------------------------|-----------|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| ScB ₂ | (s) | 2523 | — | — | — | —63300 | 426800 | — |
| | (g) | — | — | — | — | 149170 ¹ | 205000 ¹ | — |
| YB ₂ | (g) | — | — | — | — | 149887 ¹ | 214000 ¹ | — |
| YB ₆ | (s) | 2873 | — | — | — | —24000 | 944000 | — |
| LaB ₂ | (g) | — | — | — | — | 131784 ¹ | 235000 ¹ | — |
| LaB ₆ | (s) | 2990 | 23,12 | 3331 | 19,88 | —28000 | 950000 | + |
| CeB | (g) | — | — | — | — | 161156 ¹ | 72000 ¹ | — |
| CeB ₂ | (g) | — | — | — | — | 130156 ¹ | 233000 ¹ | — |
| CeB ₄ | (s) | — | — | — | — | —84000 | 741600 | — |
| CeB ₆ | (s) | 2563 | — | — | — | —17000 | 948000 | — |
| PrB ₂ | (g) | — | — | — | — | 125286 ¹ | 224000 ¹ | — |
| PrB ₆ | (s) | 2523 | — | — | — | —29000 ² | 937000 | — |
| NdB ₂ | (g) | — | — | — | — | 128309 ¹ | 215000 ¹ | — |
| NdB ₆ | (s) | 2723 | 24,15 | 3618 | 24,73 | —39500 ³ | 937000 | + |
| SmB ₄ | (s) | >2300 | — | — | 24,6 | —48000 | 643400 | + |
| SmB ₆ | (s) | 2813 | 21,87 | — | — | —50000 | 918000 | + |
| EuB ₆ | (s) | 2500 | 20,92 | — | — | — | — | + |
| GdB ₂ | (g) | — | — | — | — | 144647 ¹ | 216773 ¹ | — |
| GdB ₆ | (s) | 2783 | 23,33 | 3650 | 30,21 | —31000 | 202300 ¹ | — |
| TbB ₆ | (s) | 2613 | — | — | — | —34000 ⁵ | 214900 ⁴ | — |
| HoB ₆ | (s) | 2453 | — | — | — | — | 210400 ⁴ | — |
| ErB ₆ | (s) | 2458 | — | — | — | — | 227600 ⁴ | — |
| ErB ₁₂ | (s) | 2356 ⁶ | — | — | — | — | 159700 ⁶ | — |
| YbB ₆ | (s) | 2853 | При нагреве превращается в фазу YbB ₁₀₀ | | | | | — |
| B | Аморфн. | 2300 | 2,86 | 315 | 1,56 | 1000 | — | + |
| | Крист. | — | 2,65 | 290 | 1,40 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1511 | 36,65 | 136500 | — | + |
| B ₂ | (g) | — | 7,30 | 2093 | 48,23 | 202013 | 65500 | — |
| ScC ₂ | (g) | — | 10,2 | 2420 | 57,6 | 152674 | 277358 ¹ | — |
| ScC ₄ | (g) | — | — | — | — | 195000 ¹ | 573546 ¹ | — |
| YC ₂ | (s) | 2570 | — | — | 15,10 | —22000 | 464800 | + |
| | (g) | — | 10,5 | 2500 | 60,85 | 145532 | 298000 ¹ | + |
| YC ₄ | (g) | — | — | 3870 | 71,29 | 192000 ¹ | 608000 ¹ | + |
| La ₂ C ₃ | (s) | 1700 | — | — | — | —52500 ⁷ | — | — |
| LaC ₂ | (s) | 2629 | — | — | 17,01 | —19000 | 463800 | + |
| | (g) | — | 10,6 | 2480 | 62,58 | 142385 | 304000 ¹ | + |
| LaC ₃ | (g) | — | — | — | — | 191000 ¹ | 420566 ¹ | — |
| LaC ₄ | (g) | — | — | 3700 | 71,37 | 184000 ¹ | 606400 ¹ | + |
| CeC | (s) | — | — | — | — | —32000 | 314500 | — |
| | (g) | — | — | — | — | 161750 ¹ | 108000 ¹ | — |
| Ce ₂ C ₃ | (s) | 1800 | — | — | — | —42200 | 736000 | — |
| CeC ₂ | (s) | 2500 | — | — | 19,11 | —23200 | 476600 | + |
| | (g) | — | 10,6 | 2468 | 64,09 | 135928 | 306000 ¹ | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,298}$ | $H_f^{298} - H_f^0$ | S_{298}^0 | $\Delta H_f^0_{298}$ | $\Delta H_f^0_{at,298} (D_{298}^0)$ | Таблица термодинамических функций |
|--------------------------------|----------------|-------|-------------|---------------------|-------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| CeC ₄ | (g) | — | — | 3676 | 72,78 | 170000 ¹ | 608000 ¹ | + |
| PrC ₄ | (s) | — | — | — | — | —30400 ⁸ | 290000 | — |
| Pr ₂ C ₃ | (s) | 1830 | — | — | — | —49700 ⁷ | — | — |
| PrC ₂ | (s) | 2808 | — | — | 20,44 | —20200 | 451000 | + |
| | (g) | — | 10,6 | 2480 | 62,6 | 130205 | 300000 ¹ | + |
| PrC ₄ | (g) | — | — | — | — | 164000 ¹ | 600000 ¹ | — |
| Nd ₂ C ₃ | (s) | 1900 | — | — | — | —55059 ⁷ | — | — |
| NdC ₂ | (s) | 2613 | — | — | 16,34 | —21200 | 441300 | + |
| | (g) | — | 10,6 | 2480 | 63,0 | 130271 | 291000 ¹ | + |
| NdC ₄ | (g) | — | — | — | — | 161000 ¹ | 596000 ¹ | + |
| SmC ₂ | (s) | 2500 | — | — | 18,6 | —19300 | 410500 | + |
| | (g) | — | 10,6 | 2480 | 63,8 | 117168 | 271445 ¹ | + |
| EuC ₂ | (s) | — | — | — | 26,38 | —16000 | 400000 | + |
| | (g) | — | 10,5 | 2470 | 64,1 | 109053 | 271000 ¹ | + |
| Gd ₃ C | (s) | — | — | — | — | —23800 | 456000 | — |
| Gd ₂ C ₃ | (s) | — | — | — | — | —39100 | 742000 | — |
| GdC ₂ | (s) | 2687 | — | — | 17 | —24200 | 461000 | + |
| | (g) | — | 10,5 | 2470 | 64,5 | 141796 | 302000 ¹ | + |
| TbC ₂ | (g) | — | 10,5 | 2470 | 64,2 | 139710 | 292564 ¹ | + |
| DyC ₂ | (s) | 2520 | — | — | — | —22500 | 435700 | — |
| | (g) | — | 10,5 | 2470 | 63,9 | 133816 | 272000 ¹ | + |
| DyC ₄ | (g) | — | — | — | — | 172000 ¹ | 575900 ¹ | + |
| Ho ₂ C ₃ | (s) | — | — | — | — | —11200 | 667700 | — |
| HoC ₂ | (s) | 2560 | — | — | — | —21000 | 434700 | — |
| | (g) | — | 10,5 | 2470 | 63,4 | 136052 | 274700 ¹ | + |
| HoC ₄ | (g) | — | — | — | — | 174000 ¹ | 576700 ¹ | + |
| ErC ₂ | (s) | 2550 | — | — | — | —18500 | 436100 | — |
| | (g) | — | 10,5 | 2470 | 63,3 | 138184 | 276700 ¹ | + |
| TmC ₂ | (s) | 2450 | — | — | — | —23600 | 424500 | — |
| | (g) | — | 10,5 | 2470 | 62,9 | 133200 | 268000 | — |
| YbC ₂ | (s) | — | — | — | 19,2 | —18600 | 396700 | — |
| | (g) | — | 10,5 | 2470 | 62,3 | 115000 ¹ | 261000 ¹ | — |
| LuC ₂ | (s) | 2503 | — | — | — | —28000 | 472000 | — |
| | (g) | — | 10,5 | 2480 | 65,01 | 153451 | 288000 ¹ | + |
| LuC ₄ | (g) | — | — | 3700 | 73,71 | 194000 ¹ | 586000 ¹ | + |
| C | (s) | 4100 | 1,46 | 1,25 | 0,57 | 580 | — | + |
| | алмаз | — | — | — | — | — | — | — |
| | (s), графит | — | 2,04 | 252 | 1,37 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,98 | 1562 | 37,76 | 170905 | — | + |
| C ₂ | (g) | — | 10,32 | 2530 | 47,62 | 200216 | 144200 ¹ | + |
| C ₃ | (g) | — | 9,39 | 2319 | 50,70 | 189306 | 323200 ¹ | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_p, 298$ | $H_{098}^0 - H_0^0$ | S_{298}^0 | $\Delta H_f^0, 20$ | $\Delta H_f^0, 298 (D_{298}^0)$ | Таблица термодинамических функций |
|---------------------|-------------------|-------|------------|---------------------|-------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| C ₄ | (g) | — | — | — | — | 237820 | 443800 ¹ | — |
| C ₅ | (g) | — | 18 | 5400 | 74 | 237075 | 614800 ¹ | — |
| ScN | (s) | 2850 | 9,7 | — | 9,0 | —68200 | 274500 | — |
| YN | (s) | >2970 | — | — | 11,16 | —71500 | 286000 | + |
| LaN _{0,97} | (s) | — | 10,9 | 2170 | 14,3 | — | — | — |
| LaN | (s) | 3160 | 11,57 | 2290 | 14,93 | —72000 | 288000 | + |
| | (g) | — | — | — | — | — | 135000 ¹ | — |
| CeN | (s) | 2848 | 11,87 | 2580 | 16,89 | —90100 | 292000 | + |
| | (g) | — | — | — | — | —89692 ¹ | 124050 ¹ | — |
| PrN | (s) | 2990 | 11,63 | 2740 | 17,40 | — | — | + |
| NdN | (s) | 3000 | 11,64 | 2900 | 18,05 | — | — | + |
| PmN | (s) | — | — | — | 17,2 | — | — | — |
| SmN | (s) | 2930 | 10,99 | 2780 | 18,09 | —105000 ⁹ | 245000 ⁹ | + |
| EuN | (s) | 2840 | 12,31 | 3400 | 20,96 | —52000 | 207000 ¹ | + |
| GdN _{0,89} | (s) | — | 9,6 | 1950 | 15,4 | — | — | — |
| GdN | (s) | 2910 | 11,72 | 3170 | 19,52 | —75000 | 286000 ¹ | + |
| TbN | (s) | — | 11,6 | 2200 | 16,4 | — | — | — |
| DyN | (s) | — | 11,3 | 2200 | 16,9 | — | — | — |
| HoN _{0,93} | (s) | — | — | — | — | —84000 | — | — |
| HoN | (s) | — | 11,3 | 2260 | 19,0 | —85700 | 269000 ¹ | — |
| ErN _{0,93} | (s) | — | — | — | — | —84000 | — | — |
| ErN | (s) | — | 11,4 | 2210 | 18,5 | —85500 | 273600 ¹ | — |
| TmN | (s) | — | 11,5 | 2280 | 16,8 | — | — | — |
| YbN _{0,98} | (s) | — | — | — | — | —84300 | — | — |
| YbN | (s) | — | 11,7 | 2750 | 16,0 | —87400 | 235500 ¹ | — |
| LuN | (s) | — | 11,25 | 1810 | 11,40 | —75000 | 290000 | — |
| N | (g) | — | 4,97 | 1481 | 36,61 | 112981 | — | + |
| N ₂ | (g) | — | 6,96 | 2072 | 45,77 | 0 | 225072 ¹ | + |
| ScP | (s) | — | — | — | — | —54800 | 224900 | + |
| YP | (s) | — | — | — | — | —77400 | 251200 | — |
| LaP | (s) | 3400 | 11,61 | 2442 | 16,62 | —75500 | 255400 | + |
| CeP | (s) | 3253 | 11,60 | 2728 | 18,27 | —81000 | 262200 | + |
| PrP | (s) | 3123 | 11,62 | 2885 | 18,99 | —85300 | 250000 | + |
| NdP | (s) | 2932 | 11,68 | 3045 | 19,90 | —84500 | 236800 | + |
| SmP | (s) | 2561 | 12,04 | 3322 | 21,67 | —90400 | 215400 | + |
| EuP | (s) | 2473 | 12,61 | 3659 | 24,34 | —92300 | 210000 | + |
| GdP | (s) | 2229 | 11,85 | 3446 | 23,16 | — | — | + |
| LuP | (s) | — | — | — | — | —73000 | 255000 | + |
| P | (s) ¹⁰ | 317,3 | 5,63 | 1281 | 9,80 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 38,98 | 75620 | — | + |
| P ₂ | (g) | — | 7,65 | 2128 | 52,11 | 34340 | 116900 ¹ | + |
| P ₄ | (g) | — | 16,05 | 3380 | 66,85 | 14100 | 288320 | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,298}$ | $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | S_{298}° | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ | $\Delta H_{f,298}^{\circ} (D_{293}^{\circ})$ | Таблица термодинамических функций |
|---------------------------------|-----------|--------------------|-------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|
| ScAs | (s) | — | — | — | — | —65200 | 227800 | — |
| YAs | (s) | — | — | — | — | —77400 | 251200 | — |
| LaAs | (s) | — | — | — | — | —73000 | 248300 | — |
| CeAs | (s) | — | — | — | — | —68900 | 252600 | — |
| PrAs | (s) | — | — | — | — | —73400 | 234600 | — |
| NdAs | (s) | — | — | — | — | —72700 | 223100 | — |
| SmAs | (s) | — | — | — | — | —72000 | 193500 | — |
| GdAs | (s) | — | — | — | — | —74400 | 241500 | — |
| TbAs | (s) | — | — | — | — | —75000 | 240000 | — |
| DyAs | (s) | — | — | — | — | —78100 | 221600 | — |
| HoAs | (s) | — | — | — | — | —72300 | 216300 | — |
| ErAs | (s) | — | — | — | — | —75600 | 223500 | — |
| TmAs | (s) | — | — | — | — | —72800 | 204000 | — |
| YbAs | (s) | — | — | — | — | —61800 | 170200 | — |
| LuAs | (s) | — | — | — | — | —75600 | 294700 | — |
| As | (s) | 1081 | 5,90 | 12,23 | 8,40 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 41,61 | 72120 | — | + |
| As ₂ | (g) | — | 8,36 | 2252 | 57,55 | 52820 | 91420 ¹ | + |
| As ₃ | (g) | — | 14,11 | 3537 | 74,12 | 62480 | 153880 ¹ | + |
| As ₄ | (g) | — | 18,48 | 4192 | 75,00 | 36640 | 251570 ¹ | + |
| ScSb | (s) | — | — | — | — | —31400 ¹¹ | 185000 ¹¹ | — |
| YSb | (s) | — | — | — | — | —53000 ¹² | 217700 ¹² | — |
| La ₂ Sb | (s) | — | — | — | — | —101900 ¹³ | — | — |
| La ₅ Sb ₃ | (s) | — | — | — | — | —282700 ¹³ | — | — |
| La ₄ Sb ₃ | (s) | — | — | — | — | —249100 ¹³ | — | — |
| LaSb | (s) | 2400 | 12,07 | 2940 | 22,61 | —70000 | — | + |
| LaSb ₂ | (s) | 1383 ¹⁴ | — | — | — | —69800 ¹³ | — | — |
| CeSb | (s) | 2550 | 12,06 | 3098 | 22,53 | — | — | + |
| PrSb | (s) | 2450 | 12,08 | 3293 | 24,77 | — | — | + |
| NdSb | (s) | 2400 | 12,12 | 3390 | 25,61 | — | — | + |
| SmSb | (s) | 2200 | 12,36 | 35,38 | 24,93 | — | — | + |
| EuSb | (s) | 2100 | 12,79 | 3957 | 28,84 | — | — | + |
| Gd ₅ Sb ₃ | (s) | 1673 ¹⁴ | — | — | — | —271360 ¹⁵ | — | — |
| Gd ₄ Sb ₃ | (s) | 2050 | — | — | — | —242690 ¹⁵ | — | — |
| GdSb | (s) | 2200 | 12,15 | 3715 | 27,73 | —65540 ¹⁵ | — | + |
| TbSb | (s) | — | — | — | — | —55700 ¹³ | — | — |
| DySb | (s) | 2423 | — | — | — | —86300 ¹⁶ | — | — |
| HoSb | (s) | — | — | — | — | —71000 ¹⁷ | — | — |
| ErSb | (s) | — | — | — | — | —51900 ¹⁸ | — | — |
| TmSb | (s) | — | — | — | — | —74700 ¹⁹ | — | — |
| YbSb | (s) | 1093 ¹⁴ | — | — | — | —59000 ²⁰ | — | — |
| LuSb | (s) | 2600 | — | — | — | —44700 ¹¹ | 210100 ¹¹ | — |
| Sb | (s) | 904 | 6,03 | 1403 | 10,92 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 43,06 | 63230 | — | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,298}$ | $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | S_{298}° | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ | $\Delta H_{ad,298}^{\circ} (D_{298}^{\circ})$ | Таблица термодинамических функций |
|---------------------------------|-----------|---------------------|-------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|
| Sb ₂ | (g) | — | 8,69 | 2362 | 60,90 | 55260 | 70600 ¹ | + |
| Sb ₄ | (g) | — | 19,35 | 4400 | 83,65 | 49360 | 202000 | + |
| ScBi | (s) | — | — | — | — | —35900 | 176300 | — |
| Y ₅ Bi ₃ | (s) | 1800 | — | — | — | —156000 | — | — |
| YBi | (s) | 2293 | — | — | — | —66300 | 217900 | — |
| La ₂ Bi | (s) | — | — | — | — | —58000 | 314000 | — |
| La ₅ Bi ₃ | (s) | — | — | — | — | —179000 | 844300 | — |
| La ₄ Bi ₃ | (s) | — | — | — | — | —173000 | 735300 | — |
| LaBi | (s) | — | 13,37 | 3080 | 24,1 | —53000 | 205600 ¹ | — |
| LaBi ₂ | (s) | — | — | — | — | —52500 | 255700 | — |
| Pr ₂ Bi | (s) | — | — | — | — | —54000 | — | — |
| Pr ₆ Bi ₃ | (s) | — | — | — | — | —144000 | — | — |
| Pr ₄ Bi ₃ | (s) | — | — | — | — | —157000 | — | — |
| PrBi | (s) | — | 13,0 | 3160 | 27,2 | —47800 | 182790 ¹ | — |
| PrBi ₂ | (s) | — | — | — | — | —49500 | — | — |
| Nd ₃ Bi | (s) | 1423 ^{1,4} | — | — | — | —60000 | — | — |
| Nd ₄ Bi ₃ | (s) | 1493 ^{1,4} | — | — | — | —177600 | — | — |
| Nd ₃ Bi ₃ | (s) | 2023 ^{1,4} | — | — | — | —175000 | — | — |
| NdBi | (s) | 2173 | — | — | — | —53200 | — | — |
| NdBi ₂ | (s) | 1873 | — | — | — | —63000 | — | — |
| LuBi | (s) | — | — | — | — | —65600 | — | — |
| Bi | (s) | 544,5 | 6,11 | 1536 | 13,58 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,97 | 1481 | 44,67 | 50100 | — | + |
| Bi ₂ | (g) | — | 8,83 | 2452 | 65,40 | 52600 | 47600 ¹ | + |
| Sc ₂ O | (g) | — | — | — | — | —5000 ¹ | 245000 ¹ | + |
| ScO | (s) | — | — | — | — | —140000 | — | — |
| | (g) | — | 7,38 | 2110 | 53,65 | —13700 | 163600 | + |
| Sc ₂ O ₃ | (s) | 2773 | 22,51 | 3335 | 18,37 | —456160 | 825600 | + |
| Y ₂ O | (g) | — | — | — | — | —6000 ¹ | 258000 ¹ | + |
| Y ₂ O ₂ | (g) | — | — | — | — | —125600 ¹ | 445000 ¹ | + |
| YO | (g) | — | 7,53 | 2120 | 55,85 | —9000 | 170000 | + |
| Y ₂ O ₃ | (s) | 2700 | 24,50 | 3989 | 23,69 | —455450 | 838600 | + |
| La ₂ O | (g) | — | — | — | — | —2000 | 268000 | + |
| La ₂ O ₂ | (g) | — | — | — | — | —146000 | 468000 | + |
| LaO | (g) | — | 7,60 | 2120 | 57,26 | —28600 | 192200 | + |
| La ₂ O ₃ | (s) | 2529 | 25,78 | 4731 | 30,40 | —428820 | 814500 | + |
| Ce ₂ O ₂ | (g) | — | — | — | — | —132000 | 474000 | + |
| CeO | (g) | — | 7,6 | 2150 | 58,05 | —23400 | 194600 | + |
| Ce ₂ O ₃ | (s) | 2453 | 28,1 | 5152 | 35,37 | —429300 | 831200 | + |
| CeO ₂ | (s) | 3000 | 14,73 | 2478 | 14,87 | —260200 | 485000 | + |
| | (g) | — | — | — | — | —119000 | 350000 | + |
| PrO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 58,6 | —35300 | 184000 | + |
| Pr ₂ O ₃ | (s) | 2570 | 28,06 | 5080 | 37,17 | —435800 | 794800 | + |
| Pr ₆ O ₁₁ | (s) | 2456 | 92,82 | — | 114,49 | —1359000 | — | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_p, 298$ | H_f^0 | S_{298}^0 | $\Delta H_f^0, 298$ | $\Delta H_f^0, 298 (D_{298}^0)$ | Таблица термодинамических функций |
|--------------------------------|-----------|-------|------------|---------|-------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| PrO ₂ | (s) | — | — | — | 19,1 | —234500 | — | — |
| | (g) | — | — | — | — | —94800 | 303000 | — |
| NdO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 59,1 | —33200 | 171100 | + |
| Nd ₂ O ₃ | (s) | 2530 | 26,60 | 5000 | 36,89 | —432470 | 772000 | + |
| NdO ₂ | (g) | — | — | — | — | —131000 | 328100 ¹ | + |
| PmO | (g) | — | — | — | — | —21810 ¹ | 160000 | — |
| Pm ₂ O ₃ | (s) | 2013 | 27,0 | 5000 | 37,6 | — | — | — |
| SmO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 59,9 | —32400 | 141500 | + |
| Sm ₂ O ₃ | (s), B | 2560 | 27,37 | 5036 | 36,07 | —435860 | 713700 | + |
| | (s), C | — | 26,86 | — | 34,57 | —436760 | — | + |
| EuO | (s) | 2247 | 11,65 | 2435 | 19,99 | —142900 | 244400 | + |
| | (g) | — | 7,8 | 2150 | 60,4 | —11600 | 112900 | + |
| Eu ₃ O ₄ | (s) | 2273 | 45,47 | — | 55,75 | —538900 | — | + |
| | (s), B | 2560 | 28,46 | — | 35,59 | —394700 | 657300 | + |
| Eu ₂ O ₃ | (s), C | — | 29,57 | 4500 | 34,09 | —397400 | — | + |
| | (g) | — | 7,6 | 2120 | 60,5 | —18800 | 173400 | + |
| GdO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 60,5 | —18800 | 173400 | + |
| Gd ₂ O ₃ | (s), B | 2640 | 25,51 | — | 37,47 | —433970 | 801900 | + |
| | (s), C | — | 25,22 | 4450 | 35,07 | —436640 | — | + |
| TbO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 60,3 | —22400 | 175000 | + |
| Tb ₂ O ₃ | (s) | 2660 | 28,35 | 5000 | 37,67 | —445200 | 810000 | + |
| TbO _{1,719} | (s) | — | 14,38 | — | 19,30 | — | — | + |
| TbO _{1,812} | (s) | — | 13,93 | — | 19,40 | — | — | + |
| TbO ₂ | (s) | — | — | — | 19,8 | —232200 | — | — |
| DyO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 60,1 | —22600 | 151600 | + |
| Dy ₂ O ₃ | (s) | 2630 | 27,79 | 5040 | 37,59 | —445320 | 763000 | + |
| HoO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 59,9 | —24100 | 153700 | + |
| Ho ₂ O ₃ | (s) | 2650 | 27,48 | 5017 | 37,77 | —449550 | 768400 | + |
| ErO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 59,5 | —17200 | 152600 | + |
| Er ₂ O ₃ | (s) | 2650 | 25,93 | 4790 | 37,17 | —453590 | 784000 | + |
| TmO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 59,1 | —21500 | 140200 | + |
| Tm ₂ O ₃ | (s) | 2640 | 27,17 | 4990 | 35,67 | —451400 | 748400 | + |
| YbO | (g) | — | 7,6 | 2120 | 58,6 | 7000 | 103000 | + |
| Yb ₂ O ₃ | (s) | 2670 | 27,57 | 4690 | 33,77 | —433680 | 685000 | + |
| LuO | (g) | — | 7,55 | 2120 | 57,83 | —5700 | 167500 | + |
| Lu ₂ O ₃ | (s) | 2773 | 22,72 | 4192 | 26,25 | —448900 | 832100 | + |
| O | (g) | — | 5,24 | 1607 | 38,47 | 59553 | — | + |
| O ₂ | (g) | — | 7,02 | 2075 | 49,01 | 0 | 119106 | + |
| O ₃ | (g) | — | 9,38 | — | 57,08 | 34200 | 144460 | + |
| ScS | (s) | — | — | — | 13,5 | —82800 | 240300 | — |
| Sc ₂ S ₃ | (g) | — | 8,01 | 2179 | 56,54 | 42800 | 114500 | + |
| | (s) | 2050 | — | — | 29,5 | —260000 | — | — |
| YS | (s) | 2333 | — | — | 12,54 | —125420 | 273600 ²¹ | + |
| | (g) | — | 8,16 | 2205 | 58,53 | 41200 | 126200 | + |
| Y ₂ S ₃ | (s) | 2173 | — | — | 34,0 | —286000 | — | — |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,298}$ | $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | S_{298}° | $\Delta H_{1,298}^{\circ}$ | $\Delta H_{at,298}^{\circ} (D_{298}^{\circ})$ | Таблица термодинамических функций |
|--------------------------------|-----------|--------------------|-------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|
| LaS | (s) | 2450 | 11,42 | 2380 | 16,0 | -111300 | 279500 | + |
| | (g) | — | 8,22 | 2280 | 60,55 | 30500 | 138300 | + |
| La ₃ S ₄ | (s) | 2373 | — | — | — | -401000 | 971200 | + |
| La ₂ S ₃ | (s) | 2400 | 28,89 | 5784 | 39,43 | -282000 | 683600 | + |
| LaS ₂ | (s) | 1923 ¹⁴ | — | — | 21,5 | -149000 | 377810 | - |
| Ce ₂ S | (g) | — | — | — | — | -63000 ¹ | 202000 ¹ | - |
| Ce ₂ S ₂ | (g) | — | — | — | — | -33300 ¹ | 363000 ¹ | - |
| CeS | (s) | 2723 | 11,48 | 2643 | 17,61 | -118300 | 295100 | + |
| | (g) | — | 8,18 | 2260 | 59,03 | 32900 | 144500 | + |
| Ce ₃ S ₄ | (s) | 2323 | 43 | — | 61,0 | -395000 | 987700 | + |
| Ce ₂ S ₃ | (s) | 2200 | 30,77 | 6360 | 43,1 | -290000 | 695880 | + |
| | (g) | — | — | — | — | -80630 ¹ | 475000 ¹ | - |
| CeS ₂ | (s) | 1973 | — | — | 22,0 | -146300 | 385250 | - |
| | (g) | — | — | — | — | -2470 ¹ | 232000 ¹ | - |
| PrS | (s) | 2503 | 11,49 | 2800 | 18,62 | -114000 | 269000 | + |
| | (g) | — | 8,20 | 2280 | 60,53 | 29100 | 125800 | + |
| Pr ₃ S ₄ | (s) | 2373 | 42,82 | — | 61,2 | -391000 | 920000 | + |
| Pr ₂ S ₃ | (s) | 2268 | — | — | 45,6 | -273000 | 646860 | + |
| PrS ₂ | (s) | 2253 | — | — | — | -141000 | 360400 | - |
| NdS | (s) | 2473 | 11,45 | 2820 | 17,61 | -108500 | 251700 | + |
| | (g) | — | 8,20 | 2280 | 61,40 | 31000 | 113000 | + |
| Nd ₃ S ₄ | (s) | 2313 | — | — | — | -388100 | 884000 | + |
| Nd ₂ S ₃ | (s) | 2473 | 29,28 | 6159 | 44,28 | -269000 | 621340 | + |
| NdS ₂ | (s) | 2033 | — | — | — | -138800 | 347600 | - |
| PmS | (s) | — | — | — | 18,5 | -108000 | 253000 | - |
| | (g) | — | — | — | — | 43900 | 100000 | - |
| Pm ₂ S ₃ | (s) | — | — | — | 44,8 | -275000 | — | - |
| SmS | (s) | 2150 | 13,63 | 3640 | 24,15 | -103000 | 217900 | + |
| | (g) | — | 8,20 | 2300 | 62,77 | 22200 | 93000 | + |
| Sm ₂ S ₃ | (s) | 2173 | — | — | 48,0 | -285000 | — | - |
| EuS | (s) | 2200 | 12,18 | 3217 | 22,89 | -97500 | 204800 | + |
| | (g) | — | 8,40 | 2310 | 63,75 | 27800 | 80000 | + |
| Eu ₃ S ₄ | (s) | — | — | — | 66,8 | -355000 | — | - |
| GdS | (s) | 2325 | 11,55 | 3203 | 20,69 | -105000 | 264400 | + |
| | (g) | — | 8,20 | 2270 | 62,48 | 34000 | 126800 | + |
| Gd ₂ S ₃ | (s) | 2158 | — | — | 47,5 | -288000 | — | - |
| TbS | (s) | 2243 | — | — | 18,5 | -104800 | 263000 | - |
| | (g) | — | 8,20 | 2214 | 63,82 | 32200 | 126500 | + |
| Tb ₂ S ₃ | (s) | — | — | — | 49,0 | -290000 | — | - |
| DyS | (s) | 2213 | — | — | 18,5 | -102400 | 239000 | - |
| | (g) | — | 8,20 | 2214 | 63,52 | 34200 | 103000 | + |
| Dy ₂ S ₃ | (s) | 1763 | — | — | 48,0 | -292600 | 605300 | - |
| HoS | (s) | 2163 | — | — | 18,5 | -101800 | 237000 | - |
| | (g) | — | 8,20 | 2214 | 63,52 | 35000 | 102700 | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,29}$ | $H_{298}^0 - H_0^0$ | $S_{29,3}^0$ | $\Delta H_{f,29}^0$ | $\Delta H_{f,298}^0 (D_{298}^0)$ | Таблица термодинамических функций |
|------------|----------------|--------|------------|---------------------|--------------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Ho_2S_3 | (s) | — | — | — | 49,5 | —293000 | — | — |
| ErS | (s) | 2160 | — | — | 18,5 | —100400 | 232000 | — |
| | (g) | — | 8,20 | 2214 | 62,58 | 48000 | 93600 | + |
| Er_2S_3 | (s) | 2003 | — | — | 48,5 | —295000 | — | — |
| TmS | (s) | 2113 | — | — | 18,5 | —100700 | 225000 | — |
| | (g) | — | 8,20 | 2214 | 61,81 | 32900 | 92000 | + |
| Tm_2S_3 | (s) | — | — | — | 46,5 | —297000 | — | — |
| YbS | (s) | — | — | — | 16,5 | —97900 | 199400 | — |
| | (g) | — | 8,40 | 2262 | 61,49 | 39200 | 63000 | + |
| Yb_2S_3 | (s) | — | — | — | 38,5 | —280600 | 534700 | — |
| LuS | (s) | — | — | — | 15,0 | —127000 | — | — |
| | (g) | — | 8,20 | 2214 | 60,52 | 46900 | 121100 | + |
| Lu_2S_3 | (s) | — | — | — | 38,5 | —297000 | — | — |
| S | (s, α) | 385,95 | 5,430 | 1054 | 7,62 | 0 | — | + |
| | (s, β) | 392,45 | 5,634 | 1084 | 7,88 | 96 ²² | — | + |
| | (s, γ) | 379,95 | — | — | 7,93 | — | — | + |
| | (s, δ) | — | — | — | 6,7 | — | — | — |
| | (g) | — | 5,64 | 1590 | 40,084 | 65770 | — | + |
| S_2 | (g) | — | 7,75 | 2140 | 54,50 | 30480 | 101700 | + |
| S_3 | (g) | — | 12,09 | 2901 | 65,954 | 31800 | 165100 | + |
| S_4 | (g) | — | 17,84 | 4112 | 77,894 | 32900 | 218900 | + |
| S_5 | (g) | — | 21,08 | 4357 | 76,70 | 30400 | 306400 | + |
| S_6 | (g) | — | 26,91 | 5362 | 84,581 | 24600 | 375600 | + |
| S_7 | (g) | — | 31,06 | 6043 | 94,192 | 27000 | 441300 | + |
| S_8 | (g) | — | 37,24 | 7411 | 101,13 | 24350 | 509800 | + |
| $ScSe$ | (s) | — | — | — | 16,5 | —85000 | — | — |
| | (g) | — | 8,40 | 2262 | 59,47 | 57000 | 89800 ¹ | + |
| Sc_2Se_3 | (s) | >2100 | — | — | 38,5 | —225000 | — | — |
| YSe | (s) | — | — | — | 19,0 | —86000 | — | — |
| | (g) | — | 8,50 | 2292 | 61,39 | 53500 | 103000 | + |
| Y_2Se_3 | (s) | >2073 | — | — | 43,0 | —225000 | — | — |
| $LaSe$ | (s) | 2270 | 11,76 | 2670 | 19,4 | —94500 | 253900 | + |
| | (g) | — | 8,54 | 2305 | 62,85 | 43500 | 115800 | + |
| La_2Se_4 | (s) | 2123 | — | — | 67,5 | —315000 | — | — |
| La_3Se_3 | (s) | 1923 | 30,01 | 6610 | 48,33 | —223000 | — | + |
| $CeSe$ | (s) | 2453 | — | — | — | —87500 | 255700 | — |
| | (g) | — | 8,51 | 2295 | 64,78 | 50500 | 117400 | + |
| Ce_2Se_3 | (s) | 2323 | — | — | 53,0 | —223000 | — | — |
| $PrSe$ | (s) | 2398 | 11,93 | 2710 | 19,61 | —100000 | 243800 ¹ | + |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 65,23 | 39400 | 106100 | + |
| Pr_2Se_3 | (s) | 1897 | — | — | 57,0 | —225000 | — | — |
| $NdSe$ | (s) | 2423 | 11,93 | 2890 | 21,6 | —98000 | 232000 ¹ | + |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 65,83 | 36500 | 98100 | + |
| Nd_2Se_3 | (s) | 1828 | 31,11 | 7128 | 53,55 | —225000 | — | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,298}$ | H_{298}° — H_0° | S_{298}° | $\Delta H_{f,298}^\circ$ | $\Delta H_{at,298}^\circ (D_{298}^\circ)$ | Таблица термодинамических функций |
|---------------------------------|------------------------|-------|-------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------|---|-----------------------------------|
| | | | | | | | | |
| PmSe | (s) | — | — | — | 21,5 | —86000 | — | — |
| | (g) | — | — | — | — | —55500 ¹ | 80000 | — |
| Pm ₂ Se ₃ | (s) | — | — | — | 53,0 | —230000 | — | — |
| SmSe | (s) | >2400 | 14,24 | 2810 | 22,38 | —107000 | 212600 ¹ | + |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 66,51 | 28600 | 77200 | + |
| Sm ₂ Se ₃ | (s) | 1810 | — | — | 57,5 | —210000 | — | — |
| EuSe | (s) | 2423 | 12,27 | 2780 | 25,43 | —109000 | 207000 | + |
| | (g) | — | 8,53 | 2300 | 67,44 | 26100 | 72100 | + |
| GdSe | (s) | 2433 | — | — | 21,5 | —88000 | — | — |
| | (g) | — | 8,43 | 2268 | 65,82 | 48700 | 107000 | + |
| Gd ₂ Se ₃ | (s) | 2023 | — | — | 52,5 | —255300 | — | — |
| TbSe | (s) | 2113 | — | — | 21,5 | —88000 | — | — |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 66,35 | 46300 | 103000 | + |
| Tb ₂ Se ₃ | (s) | — | — | — | 58,0 | —230000 | — | — |
| DySe | (s) | 2063 | — | — | 21,5 | —88000 | — | — |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 66,04 | 43300 | 84500 | + |
| Dy ₂ Se ₃ | (s) | — | — | — | 57,5 | —230400 | 520800 | — |
| HoSe | (s) | 2033 | — | — | 21,5 | —88000 | — | — |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 66,45 | 48500 | 79700 | + |
| Ho ₂ Se ₃ | (s) | — | — | — | 58,5 | —230000 | — | — |
| ErSe | (s) | 1970 | — | — | 21,5 | —88000 | — | — |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 65,10 | —48600 | 83500 | + |
| Er ₂ Se ₃ | (s) | 1673 | — | — | 57,5 | —230000 | — | — |
| TmSe | (s) | 1943 | — | — | 21,5 | —88000 | — | — |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 64,33 | 33300 | 75000 | + |
| Tm ₂ Se ₃ | (s) | — | — | — | 55,5 | —230000 | — | — |
| YbSe | (s) | — | — | — | 19,5 | —86000 | — | — |
| | (g) | — | 8,53 | 2300 | 63,90 | 31000 | 61500 | + |
| Yb ₂ Se ₃ | (s) | — | — | — | 47,5 | —230800 | 462200 | — |
| LuSe | (s) | — | — | — | 18,0 | —88000 | — | — |
| | (g) | — | 8,42 | 2268 | 63,00 | 58600 | 100000 | + |
| Lu ₂ Se ₃ | (s) | — | — | — | 47,5 | —230000 | — | — |
| Se | (s, γ) | 494 | 6,07 | 1320 | 10,14 | 0 | — | + |
| | (s, $\alpha + \beta$) | — | 6,6 | 1380 | 11,7 | 1500 | — | + |
| | (s, стекл.) | — | 7,5 | 1360 | 12,5 | 1035 | — | — |
| | (s, красн.) | — | 7,5 | 1208 | 12,5 | 3000 | — | — |
| | (s, черн.) | — | 7,5 | — | — | 3100 | — | — |
| Se ₂ | (g) | — | 4,99 | 1485 | 42,21 | 56250 | — | + |
| | (g) | — | 9,80 | 2290 | 58,20 | 33300 | 79300 | + |
| Se ₃ | (g) | — | 13,52 | 3335 | 75,27 | 42100 | 126700 | + |
| Se ₄ | (g) | — | 19,19 | 4783 | 90,61 | 43800 | 181200 | + |
| Se ₈ | (g) | — | 24,21 | 5516 | 92,08 | 33000 | 248250 | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,298}$ | $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | S_{298}° | $\Delta H_{1,298}^{\circ}$ | $\Delta H_{at,298}^{\circ} (D_{298}^{\circ})$ | Таблица термодинамических функций |
|---------------------------------|-----------|--------------------|-------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|
| Se ₃ | (g) | — | 30,18 | 6848 | 103,61 | 32300 | 305200 | + |
| Se ₇ | (g) | — | 35,49 | 7906 | 116,24 | 34400 | 359400 | ++ |
| Se ₈ | (g) | — | 41,56 | 9486 | 126,95 | 37000 | 415800 | ++ |
| ScTe | (s) | — | — | — | 18,2 | -72000 | — | — |
| Sc ₂ Te ₃ | (g) | — | 8,54 | 2305 | 61,4 | 70200 | 71400 | + |
| YTe | (s) | — | — | — | 43,5 | -170000 | — | — |
| Y ₂ Te ₃ | (s) | — | — | — | 20,7 | -72000 | — | — |
| LaTe | (g) | — | 8,62 | 2334 | 63,23 | 70000 | 83000 | + |
| La ₂ Te ₃ | (s) | 2096 | — | — | 48,0 | -190000 | — | — |
| La ₃ Te ₄ | (s) | 2023 | 11,93 | 2860 | 21,1 | -72000 | — | + |
| La ₂ Te ₃ | (g) | — | 8,65 | 2346 | 64,72 | 61600 | 91300 | + |
| La ₂ Te ₃ | (s) | 1788 ¹⁴ | 42,12 | 8953 | 73,98 | — | — | — |
| La ₂ Te ₃ | (s) | 1760 | 31,58 | 7187 | 55,37 | -187500 | — | + |
| LaTe ₃ | (s) | 1088 ¹⁴ | — | — | — | -226100 ²³ | — | — |
| CeTe | (s) | 738 ¹⁴ | — | — | — | 113040 ²³ | — | — |
| CeTe | (g) | 2100 | — | — | 23,4 | -72000 | — | — |
| Ce ₃ Te ₄ | (s) | — | 8,63 | 2337 | 66,58 | 64200 | 98000 | + |
| Ce ₂ Te ₃ | (s) | 1823 ¹⁴ | 51,3 | 11300 | 86 | — | — | — |
| PrTe | (s) | 1833 ¹⁴ | — | — | 57,0 | -196700 | 547700 | — |
| PrTe | (g) | 2223 | — | — | 23,3 | -72000 | — | — |
| Pr ₃ Te ₄ | (s) | — | 8,66 | 2353 | 67,31 | 52700 | 87000 | + |
| Pr ₂ Te ₃ | (s) | 1850 ¹⁴ | 52,3 | 10800 | 91,5 | — | — | — |
| NdTe | (s) | 1710 ¹⁴ | — | — | 63,0 | -190000 | — | — |
| NdTe | (g) | 2220 | 12,0 | — | 23,3 | -72000 | — | + |
| Nd ₃ Te ₄ | (s) | — | 8,66 | 2353 | 67,90 | 57000 | 73000 | + |
| Nd ₂ Te ₃ | (s) | 1933 ¹⁴ | 43,5 | — | — | — | — | — |
| PmTe | (s) | 1750 ¹⁴ | 31,73 | 7507 | 60,56 | -190000 | — | + |
| PmTe | (g) | — | — | — | 23,2 | -72000 | — | — |
| Pm ₂ Te ₃ | (s) | — | — | — | — | 65000 ¹ | 60000 ¹ | — |
| SmTe | (s) | — | — | — | 61,2 | -190000 | — | — |
| SmTe | (g) | 2133 | — | — | 23,3 | -88900 | 189000 ¹ | — |
| Sm ₂ Te ₃ | (s) | — | 8,67 | 2353 | 68,59 | 34800 | 65300 | + |
| EuTe | (s) | 1773 | — | — | 63,5 | -190000 | — | — |
| EuTe | (g) | 1798 | 12,47 | — | 27,17 | -93200 | 185900 | + |
| GdTe | (g) | — | 8,72 | 2379 | 69,48 | 33800 | 58900 | + |
| GdTe | (s) | 2140 | — | — | 23,2 | -75000 | — | — |
| Gd ₂ Te ₃ | (g) | — | 8,66 | 2353 | 67,89 | 65700 | 80600 | + |
| TbTe | (s) | 1500 ¹⁴ | — | — | 59,5 | -221400 | — | — |
| TbTe | (g) | 1858 | — | — | 23,2 | -75000 | — | — |
| Tb ₂ Te ₃ | (s) | — | 8,66 | 2353 | 68,42 | 56600 | 87000 | + |
| DyTe | (s) | — | — | — | 63,0 | -190000 | — | — |
| DyTe | (g) | 2123 | — | — | 23,2 | -75000 | — | — |
| DyTe | (g) | — | 8,66 | 2353 | 68,19 | 54000 | 68000 | + |

| Соединение | Состояние | T_m | $C_{p,298}$ | $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | S_{298}° | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ | $\Delta H_{f,298}^{\circ} (D_{298}^{\circ})$ | Таблица термодинамических функций |
|---------------------------------|-----------|--------|-------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|
| Dy ₂ Te ₃ | (s) | 1783 | — | — | 62,0 | —195700 | 477100 | — |
| HoTe | (s) | 1643 | — | — | 23,2 | —75000 | — | — |
| | (g) | — | 8,66 | 2353 | 68,52 | 63700 | 58800 | + |
| Ho ₂ Te ₃ | (s) | — | — | — | 63,5 | —195000 | — | — |
| ErTe | (s) | 1798 | — | — | 23,2 | —75000 | — | — |
| | (g) | — | 8,66 | 2353 | 61,17 | 58400 | 68000 | + |
| Er ₂ Te ₃ | (s) | 1733 | — | — | 62,5 | —195000 | — | — |
| TmTe | (s) | 1683 | — | — | 23,2 | —75000 | — | — |
| | (g) | — | 8,66 | 2353 | 66,40 | — | 44000 | + |
| Tm ₂ Te ₃ | (s) | — | — | — | 60,5 | —195000 | — | — |
| YbTe | (s) | 2143 | — | — | 21,2 | —72000 | — | — |
| | (g) | — | 8,72 | 2379 | 65,90 | — | 61000 | — |
| LuTe | (s) | — | — | — | 19,7 | —75000 | — | — |
| | (g) | — | 8,66 | 2353 | 65,87 | 75500 | 77300 | + |
| Lu ₂ Te ₃ | (s) | — | — | — | 52,5 | —195000 | — | — |
| Te | (s) | 722,65 | 6,14 | 1463 | 11,83 | 0 | — | + |
| | (g) | — | 4,968 | 1481 | 43,642 | 50600 | — | + |
| Te ₂ | (g) | — | 8,68 | 2381 | 61,87 | 38330 | 62300 | + |
| Te ₄ | (g) | — | — | — | 100,6 | 44000 | 251000 | — |

¹ Величины при температуре 0 К; ² $\Delta H_{f,206}^{\circ} = -23560$ кал/моль;

³ $\Delta H_{f,2136}^{\circ} = -29500$ кал/моль; ⁴ для реакции $\text{LnB}_{6(s)} = \text{LnB}_{4(s)} + 2\text{B}(g)$;

⁵ при 2162 К; ⁶ для реакции перитектического разложения; ⁷ $\Delta G_{f,1100}^{\circ}$;

⁸ при 900 К; ⁹ для состава $\text{SmN}_{0,80}$; ¹⁰ α -модификация; ¹¹ при 753 К;

¹² при 767 К; ¹³ при 728 К; ¹⁴ разложение; ¹⁵ при 775 К; ¹⁶ при 681 К;

¹⁷ при 733 К; ¹⁸ при 743 К; ¹⁹ при 755 К; ²⁰ при 683 К; ²¹ при 2250 К; ²² при 368,54 К; ²³ при 680 К.

если результаты определения низкотемпературной теплоемкости в оригинальных работах представлены в виде графиков, в справочнике приводится только ссылка на соответствующую работу с указанием температурного интервала измерений. Температурные зависимости теплоемкости при температурах выше 298 К представляются уравнениями, а при отсутствии последних в оригинальных работах указывается способ и температурный диапазон измерений. Раздел «энтальпия» включает сведения о величине $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ и уравнения температурной зависимости энтальпии, если таковые имеются в цитируемых работах. Такая же форма представления материала использована в разделе «энтропия». Раздел «состав пара» объединяет в себе сведения о составе пара, типе реакций высокотемпературного поведения рассматриваемого соединения и, при наличии в первоисточнике,

включает уравнения температурной зависимости парциальных давлений компонентов пара. В раздел «характеристики реакций» включены величины энтальпии, энтропии и свободных энергий реакций сублимации, испарения, атомизации, диссоциации и образования соединения. В последнем разделе «термодинамические функции» показано, на основании какого материала и каким способом получены термодинамические функции: C_p , $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, S_{TT}° и $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$, приведенных в таблицах.

Сведения о термодинамических характеристиках газообразных соединений редкоземельных элементов представлены в таких же разделах, однако в большинстве случаев даны два раздела: «характеристики реакций» и «термодинамические функции». В раздел «характеристики реакций» включены энергии диссоциации, атомизации, энтальпии и энтропии образования газообразных соединений, а также характеристики других реакций в газовой фазе. Раздел «термодинамические функции» содержит сведения о способе определения термодинамических функций, примененном в оригинальной литературе и сопоставление результатов различных работ. В связи с тем, что во многих случаях значения молекулярных постоянных, положенных в основу расчетов термодинамических функций газообразных соединений, оценены грубоприближенными способами, эти величины не приводятся в справочнике.

После описательной части следуют таблицы термодинамических функций, в состав которых включены: C_p , $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, S_T° и $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$, табулированные от 298 К с шагом 100°; в таблицах отмечены фазовые переходы.

Каждая глава справочника заключается списком цитированной литературы.

Основной единицей измерения в справочнике выбрана калория. Это обусловлено тем, что фактический материал, представленный в справочнике, в подавляющем большинстве работ измерялся в калориях. С целью перехода к другим единицам измерений приведены переводные коэффициенты:

| Единица измерений | Дж/моль | кал/моль | см ³ · атм/моль | эВ/молекула |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Дж/моль | 1 | 0,2390057 | 9,86923 | $1,036409 \cdot 10^{-5}$ |
| кал/моль | 4,18400 | 1 | 41,2929 | $4,33634 \cdot 10^{-5}$ |
| см ³ · атм/моль | 0,1013250 | $2,42173 \cdot 10^{-2}$ | 1 | $1,050141 \cdot 10^{-6}$ |
| эВ/молекула | 96487,0 | 23060,9 | — | 1 |

В соответствии с рекомендациями в качестве стандартной температуры используется величина 298,15 К (25° С), которая отмечается подстрочной записью 298.

В таблицах, а также при записи уравнений температурных зависимостей размерность опущена и соответствует приведенной в «обозначениях».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химическая термодинамика в цветной металлургии*. В 8-и т. / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, Ф. А. Кузнецов и др. М.: Металлургия, 1975.— Т. 7. 296 с.
2. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В.* Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. — Киев: Наук. думка, 1971.— 168 с.
3. *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др. — М.: Наука, 1974.— 351 с.

4. *Казенас Е. К., Чижиков Д. М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. — М.: Наука, 1975. — 342 с.
5. *Карапетьянци М. Х., Карапетьянци М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с.
6. *Самсонов Г. В., Виноцкий И. М.* Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976. — 558 с.
7. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*; в 2-х т. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1962—1964. — Т.1—2.
8. *Gschneidner K. A., Kippenhan N.* Thermochemistry of the rareearth. — Jowa Rare-earth inform. center, 1973.-IS-RIC-6,67 p.
9. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements* / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al. — Ohio: Amer. soc. met., 1973. — 610 p.
10. *Mills K. G.* Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. — London: Butterworths, 1974. — 846 p.
11. *Stull D. R., Sinke G. C.* Thermodynamic properties of the elements. — Washington: Amer. chem soc., 1956. — 234 p.
12. *Stull D. R., Prophet H.* JANAF Thermochemical Tables. — Washington: U. S. Gov. Print. Office, 1971. — 755 p.
13. *Термические константы веществ*. В 10-ти т. — М.— ВИНТИ, 1970. — т. 4. 510 с.
14. *Термические константы веществ*. В 10-ти т. — М.— ВИНТИ, 1971. — т. 5, 530 с.
15. *Термические константы веществ*. В 10-ти т. — М.— ВИНТИ, 1970. — т. 4. 510 с.

Термодинамика редкоземельных металлов (скандий, иттрий и лантаноиды) изучена наиболее полно в работах [2, 3, 5, 6]. Уже в ранней справочной литературе [8] представлены термодинамические характеристики для всего ряда редкоземельных металлов. Последующие оригинальные работы и справочники содержат уточненные данные, полученные прежде всего благодаря улучшению очистки редкоземельных металлов.

В этом разделе представлены сведения о термодинамике редкоземельных металлов, заимствованные из одного из последних справочников по термодинамическим свойствам элементов [1], дополненные рядом новейших сведений из оригинальных работ.

СКАНДИЙ

Конденсированное состояние

Скандий (Sc). Атомный вес 44,956.

Структура. Известны две структурные модификации скандия: α -Sc — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно Mg, с величиной периодов решетки $a = 3,3090$, $c = 5,2733$ Å [2]; β -Sc — кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру, подобно Cu, с величиной периода решетки $a = 4,541$ Å [1, 3]. Переход $\alpha - \beta$ происходит при температуре 1608 К [1]. Энтальпия и энтропия $\alpha - \beta$ -перехода равны $\Delta H_{tr}(\alpha - \beta) = 958$ кал/г-атом, $\Delta S_{tr}(\alpha - \beta) = 0,60$ кал/г-атом · град [1]. Температура плавления скандия составляет 1812 К [1]. Энтальпия плавления скандия — $\Delta H_m = 3369$ кал/г-атом, а энтропия плавления — $\Delta S_m = 1,86$ кал/г-атом · град [1]. Температура кипения скандия равна 3104 К [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость скандия измерена в диапазоне 1,7 ÷ 298 К. На основании проведенных измерений рассчитана величина $C_{p,298} = 6,10$ кал/г-атом · град [1]. В температурном интервале 273—1848 К теплоемкость α -Sc описывается уравнением [2] $C_p = 6,00 + 1,1 \cdot 10^{-3} T$ кал/г-атом · град, и в интервале 1608—1812 К теплоемкость β -Sc равна $C_p = 10,57$ кал/г-атом · град [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости получена величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1247 \pm 3$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия скандия — $S_{298}^\circ = 8,28 \pm 0,05$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями в интервале температур 1420—1845 К установлено, что пар скандия состоит преимущественно из атомов [14], но наряду с этим в температурном интервале 2000—2300 К обнаружены молекулы Sc_2 [15].

Для описания зависимости давления пара скандия от температуры в интервале 1521—1813 К авторами [2] рекомендовано уравнение

$$\lg P = (6,578 \pm 0,052) - (19\,140 \pm 88)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации скандия составляет [1, 2]: $\Delta H_{\text{sub},298}^\circ = 90\,500$ кал/г-атом; $\Delta H_{\text{sub},0}^\circ = 89\,893 \pm 1000$ кал/г-атом, а энтропия сублимации $\Delta S_{\text{sub},298}^\circ = 303,87$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции скандия в интервале температур 298—3000 К табулированы в работе [8], а в интервале 50—1812 К приведены в работе [3]. Различие между данными [3] и [8] в интервале 298—1800 К не превышает 5%. В табл. I.1 приведены наиболее поздние термодинамические данные [1], которые практически совпадают с данными [3].

Идеальный газ

Скандий (Sc). Атомный вес 44,956.

Теплоемкость газообразного скандия табулирована в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 5,282 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1674 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного скандия $S_{298}^\circ = 41,748 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного скандия составляют $\Delta H_f^\circ = 90\,500$ кал/г-атом; $\Delta G_f^\circ = 80\,630$ кал/г-атом; $\Delta S_f^\circ = 303,87$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции газообразного скандия табулированы в температурном интервале 298—3200 К в [1, 8], причем данные этих работ совпадают в пределах ошибки и представлены в табл. I.2.

Двухатомный скандий (Sc_2). Молекулярный вес 89,912.

Теплоемкость молекул скандия Sc_2 составляет $C_{p,298} = 8,72$ кал/моль × град [21].

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2380$ кал/моль рассчитана в работе [21].

Энтропия. Стандартная энтропия молекул скандия $S_{298}^\circ = 56,05$ кал/моль · град [21].

Характеристики реакций. По оценке [15] энергия диссоциации молекул скандия составляет $D_0^\circ = 25\,900 \pm 5000$ кал/моль, а стандартная энтальпия и свободная энергия образования — $\Delta H_f^\circ = 154\,232$ кал/моль и $\Delta G_f^\circ = 142\,476$ кал/моль [21].

ИТТРИЙ

Конденсированное состояние

Иттрий (Y). Атомный вес 88,905.

Структура. Известны две структурные модификации иттрия: α -Y — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно

Mg, с величиной периодов решетки $a = 3,6474$, $c = 5,7306$ Å и β -Y — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,110$ Å [2].

Температура α — β -перехода $T_{\alpha-\beta} = 1752 \pm 6$ К, а энтальпия и энтропия α — β -перехода равны $\Delta H_{\alpha-\beta} = 1193 \pm 50$ кал/г-атом; $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,68 \pm 0,03$ кал/г-атом · град [1].

Температура плавления иттрия составляет 1799 ± 5 К, а энтальпия и энтропия плавления $\Delta H_m = 2724 \pm 30$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 1,51 \pm 0,01$ кал/г-атом · град [11].

Температура кипения иттрия равна $T_b = 3611$ К [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. В работе [1] приведены сведения о низкотемпературной теплоемкости в интервале 1,5—350 К. На основании проведенных измерений рассчитана величина $C_{p,298} = 6,34 \pm 0,03$ кал/г-атом · град [1]. По данным [2], в температурном интервале 273—1825 К теплоемкость α -Y описана уравнением $C_p = (6,13 \pm 1,5) \cdot 10^{-3} T$ кал/г-атом · град, а в интервале 1752—1799 К теплоемкость β -Y равна $C_p = 8,37$ кал/г-атом × град [1].

На основании литературных данных и оценок в работе [1] рассчитана теплоемкость иттрия в интервале температур 293—3700 К.

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости в работе [1] рассчитана величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1426 \pm 5$ кал/г-атом.

Энтропия. Стандартная энтропия иттрия $S_{298}^\circ = 10,62 \pm 0,06$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями в температурном интервале 1720—2050 К установлено, что пар иттрия состоит из атомов [14]. При более высоких температурах 2270—2300 К обнаружены молекулы Y_2 [15].

Авторы [2] рекомендуют уравнение температурной зависимости давления пара иттрия в интервале 1780—2185 К:

$$\lg P = (5,956 \pm 0,056) - (20\,683 \pm 112)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации иттрия составляет $\Delta H_{sub,298}^\circ = 101\,000 \pm 1500$ кал/г-атом; $\Delta H_{sub,0}^\circ = 101\,128 \pm 5000$ кал/г-атом [1], а энтропия сублимации $\Delta S_{sub,298}^\circ = 339,09$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции твердого иттрия табулированы в интервале 298—3700 К в работе [1, 8], а в интервале 50—2000 К — в работе [3]. Различие в значениях функций, представленных в работах [1, 3] и [8], не превышает 3%, а данные работ [1] и [3] практически совпадают. В табл. I.3 приведены термодинамические функции иттрия, заимствованные из работы [1].

Идеальный газ

Итрий (Y). Атомный вес 88,905.

Теплоемкость газообразного иттрия табулирована в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 6,180 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1639 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного иттрия $S_{298}^\circ = 42,868 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного иттрия составляют $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 101\,000$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 91\,485$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 339,09$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции газообразного иттрия табулированы в температурном интервале 298—3000 К в работе [8]. В табл. 1.4 приведены термодинамические функции, рассчитанные до более высоких температур (298—3700 К) [1]. Данные работ [1] и [8] совпадают.

Двухатомный иттрий (Y₂). Молекулярный вес 167,810.

Характеристики реакций. По данным работы [15], энергия диссоциации молекул иттрия составляет $D_0^{\circ} = 37\,300 \pm 5000$ кал/моль, а энтальпия образования — $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 160\,774$ кал/моль [21].

ЛАНТАН

Конденсированное состояние

Лантан (La). Атомный вес 138,91.

Структура. Известны три структурные модификации лантана: α -La — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру с величиной периодов решетки $a = 3,77$, $c = 12,159$ Å [3]; β -La — кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру, подобно Cu, с величиной периода решетки $a = 5,304$ Å [1, 3] и γ -La — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,26$ Å [1].

Переход α — β происходит при температуре 550 ± 40 К [1]. Энтальпия и энтропия α — β -перехода равны $\Delta H_{\alpha-\beta} = 87 \pm 30$ кал/г-атом, $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,16 \pm 0,05$ кал/г-атом · град [1]. Переход β — γ наблюдается при температуре 1134 ± 5 К. Энтальпия и энтропия β — γ -перехода равны: $\Delta H_{\beta-\gamma} = 746 \pm 30$ кал/г-атом и $\Delta S_{\beta-\gamma} = 0,66 \pm 0,33$ кал/г-атом × град [1].

Температура плавления лантана составляет 1193 ± 1 К [1, 3]. Согласно данным [1], энтальпия и энтропия плавления $\Delta H_m = 1481 \pm 50$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 1,24 \pm 0,04$ кал/г-атом · град.

Температура кипения лантана составляет $T_b = 3730 \pm 40$ К [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. В работе [1] приведены сведения о низкотемпературной теплоемкости лантана в интервале температур 1—180 К. На основании экспериментальных данных рассчитана величина $C_{p,298} = 6,48 \pm 0,10$ кал/г-атом · град [1].

Температурная зависимость теплоемкости α -La в интервале 273—583 К описывается уравнением

$C_p = 6,98 + 2,6 \cdot 10^{-3} T$ кал/г-атом · град, а для β -La в интервале 583—1137 К уравнение имеет вид

$$C_p = 7,27 + 3,0 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

В температурном интервале 1137—1193 К теплоемкость γ -La равна $C_p = 10,30$ кал/г-атом · град.

На основании литературных данных и оценок теплоемкость лантана в температурном интервале 298—4000 К рассчитана в работе [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости α -La в работе [1] рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1593 \pm \pm 20$ кал/г-атом.

Авторами [4] в температурном интервале 298—800 К рекомендовано уравнение

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = -1910 + 6,17T + 0,80 \cdot 10^{-3}T^2 \text{ кал/г-атом.}$$

Энтропия. Стандартная энтропия лантана $S_{298}^{\circ} = 13,61 \pm 0,6$ кал/г-атом · град [1].

Состояние пара. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что пар лантана состоит из атомов, а концентрация двухатомных молекул La_2 менее 0,1% при температуре плавления [14, 15]. Рекомендованное уравнение температурной зависимости давления атомов лантана в температурном интервале 1874—2182 К имеет вид [2]

$$\lg P = (5,955 \pm 0,078) - (22\,019 \pm 157)/T.$$

Характеристики реакций. Рекомендованная величина энтальпии сублимации лантана составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 103\,000 \pm 1000$ кал/г-атом; $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 103\,084 \pm 1000$ кал/г-атом [1, 2], а энтропия сублимации $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 345,46$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции твердого лантана табулированы для более широкого температурного интервала (298—4000 К) в работе [1], причем до 3000 К они совпадают с данными [8].

В табл. 1.5 представлены термодинамические функции лантана, заимствованные из работы [1].

Идеальный газ

Лантан (La). Атомный вес 138,91.

Теплоемкость газообразного лантана рассчитана в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 5,438 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. По данным [1], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1509 \pm 1$ кал/г-атом.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного лантана $S_{298}^{\circ} = = 43,653 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного лантана составляют $\Delta H_f^{\circ} = = 103\,000$ кал/г-атом; $\Delta G_f^{\circ} = 93\,767$ кал/г-атом; $\Delta S_f^{\circ} = 345,46$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции газообразного лантана рассчитаны в температурном интервале 298—4000 К в работе [1], а для интервала 298—3000 К в [8]. Различие в данных этих работ не превышает 3%. В табл. 1.6 представлены данные работы [1].

Двухатомный лантан (La₂). Молекулярный вес 277,82.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации двухатомных молекул лантана составляет $D_0^{\circ} = 57\,600 \pm 5000$ кал/моль [15], а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 148\,568 \pm 5400$ кал/моль [21].

ЦЕРИЙ

Конденсированное состояние

Церий (Ce). Атомный вес 140,12.

Структура. Известны четыре структурные модификации церия: α -Ce — кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру, подобно Cu, с величиной периода решетки $a = 4,85 \text{ \AA}$; β -Ce — в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно α -La, с величиной периодов решетки $a = 3,86$, $c = 11,92 \text{ \AA}$; γ -Ce — в гранецентрированную кубическую структуру, подобно Cu, с величиной периода решетки $a = 5,1612 \text{ \AA}$ и δ -Ce в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,11 \text{ \AA}$ [1, 3].

Переход $\alpha - \beta$ происходит при температуре $125 \pm 30 \text{ K}$, $\beta - \gamma$ — при $350 \pm 50 \text{ K}$, $\alpha - \gamma$ при $160 \pm 30 \text{ K}$, $\gamma - \beta$ при $999 \pm 5 \text{ K}$, а переход $\gamma - \delta$ осуществляется при температуре $1071 \pm 3 \text{ K}$ [1]. Энтропия $\gamma - \delta$ -перехода равна $\Delta S_{\gamma-\delta} = 0,716 \pm 0,005 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Температура плавления церия составляет $T_m = 1071 \pm 3 \text{ K}$, а энтальпия и энтропия плавления равны $\Delta H_m = 1305 \pm 50 \text{ кал/г-атом}$ и $\Delta S_m = 1,218 \pm 0,05 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Температура кипения церия составляет $3700 \pm 80 \text{ K}$ [1].

Более подробные сведения о фазовых переходах приведены в [2].

Теплоемкость. В работе [1] обобщены и приводятся данные по низко-температурной теплоемкости, измеренной в интервале 1,5—350 K. По данным [2], в интервале температур 273—1000 K теплоемкость γ -Ce описывается уравнением

$$C_p = 7,18 + 2,95 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

а при температурах 1000—1077 K теплоемкость δ -Ce равна $C_p = 9,05 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$. Используя литературные и экспериментальные данные, авторы [1] оценили теплоемкость церия в температурном интервале 298—3700 K, при этом $C_{p,298} = 6,44 \pm 0,06 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ для β -Ce.

Энтальпия. Величина $H_{298}^c - H_0^c = 1740 \pm 100 \text{ кал/г-атом}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия церия $S_{298}^c = 16,60 \pm 1,0 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Состав пара. Масс-спектрометрические исследования в температурном интервале 2086—2131 K показали, что пар церия состоит из атомов, а при более высоких температурах (2086—2400 K) обнаружены молекулы Ce_2 [12].

Для описания зависимости давления атомов церия при сублимации в температурном интервале 1861—2292 K авторы [2] рекомендуют уравнение

$$\lg P = (6,52 \pm 0,08) - (22\,991 \pm 165)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации церия составляет $\Delta H_{sub,298}^c = 111\,600 \text{ кал/г-атом}$ [2]. Энтропия этого процесса $\Delta S_{sub,298}^c = 374,31 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Термодинамические функции церия табулированы в температурных интервалах 298—3700 K [1], 298—3000 K [8] и 60—1400 K [3]. Различия в значениях функций в работах [3] и [8] не превышает 2%, а данные работ [1] и [3] практически совпадают. В табл. 1.7 приведены результаты работы [1].

Идеальный газ

Церий (Ce). Атомный вес 140,12.

Теплоемкость газообразного церия рассчитана в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 5,515 \pm 0,001 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. В работе [1] рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1594 \pm \pm 1$ кал/г-атом.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного церия $S_{298}^{\circ} = 45,807 \pm \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного церия составляют $\Delta H_{f,298}^{\circ} = = 111\,600$ кал/г-атом, $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 102\,892$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 374,31$ кал/г-атом.

Термодинамические функции. Совпадающие величины термодинамических функций газообразного церия табулированы в температурном интервале 298—3700 К в работах [1, 3]. Данные [1] представлены в табл. I.8.

Двухатомный церий (Cl₂). Молекулярный вес 280,24.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации двухатомных молекул церия составляет $D_0^{\circ} = 57\,000 \pm 4000$ кал/моль [12], а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 143\,312 \pm 6400$ кал/моль [21].

ПРАЗЕОДИМ

Конденсированное состояние

Празеодим (Pr). Атомный вес 140,907.

Структура. Известны две структурные модификации празеодима: α -Pr — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно α -La, с величиной периодов решетки $a = 3,6725$; $c = 11,8354$ Å и β -Pr — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,13$ Å [3].

Температура α — β -перехода 1068 ± 3 К [1]. Энтальпия и энтропия α — β -перехода таковы: $\Delta H_{\alpha-\beta} = 757 \pm 50$ кал/г-атом, $\Delta S_{\alpha-\beta} = = 0,71 \pm 0,05$ кал/г-атом · град [1].

Температура плавления празеодима составляет 1204 ± 4 К [1]. Энтальпия плавления $\Delta H_m = 1646 \pm 100$ кал/г-атом, а энтропия плавления $\Delta S_m = 1,36 \pm 0,06$ кал/г-атом · град [1].

Температура кипения празеодима составляет $T_b = 3785 \pm 60$ К [1]. Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. Сводка о низкотемпературной теплоемкости празеодима, измеренной в интервале 0,54—293 К, приведена в работе [1]. На основании выполненных измерений рассчитана величина $C_{p,298} = 6,56 \pm \pm 0,10$ кал/г-атом · град [1]. Зависимость теплоемкости α -Pr от температуры в интервале 273—1065 К выражается уравнением

$$C_p = 7,16 + 2,86 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

а для β -Pr в интервале 1065—1208 К теплоемкость $C_p = 9,19$ кал/г-атом · град [2].

На основании литературных данных и оценок теплоемкость празеодима рассчитана в температурном интервале 298—4000 К [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1773 \pm 50$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия празеодима $S_{298}^{\circ} = 17,67 \pm \pm 0,50$ кал/г-атом · град [1, 21].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что пар празеодима состоит из атомов [16]. Для зависимости давления

атомарного пара празеодима от температуры в интервале 1644—2120 К рекомендовано уравнение [2]

$$\lg P = (5,190 \pm 0,038) - (18\,083 \pm 73)/T.$$

Характеристики реакций. Выборочное значение энтальпии сублимации празеодима, по данным [2], составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 89\,090$ кал/г-атом, а энтропия сублимации составляет $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 298,81$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции твердого празеодима табулированы для широкого температурного интервала 298—4000 К [1], причем до 3000 К они совпадают с данными [8]. В табл. 1.9 представлены термодинамические данные, заимствованные из работы [1].

Идеальный газ

Празеодим (Pr). Атомный вес 140,907.

Теплоемкость газообразного празеодима рассчитана в работе [1], при этом $C_{p,298} = 5,105 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. По данным [1], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1487 \pm 1$ кал/г-атом.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного празеодима $S_{298}^{\circ} = 45,339 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного празеодима составляют: $\Delta H_f^{\circ} = 89\,090$ кал/г-атом; $\Delta G_f^{\circ} = 80\,840$ кал/г-атом; $\Delta S_f^{\circ} = 298,81$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции газообразного празеодима рассчитаны в температурном интервале 298—4000 К [1] и приведены в табл. 10.

НЕОДИМ

Конденсированное состояние

Неодим (Nd). Атомный вес 144,24.

Структура. Известны две структурные модификации неодима: α -Nd — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно α -La, с величиной периодов решетки $a = 3,6579$, $c = 11,7992$ Å и β -Nd — в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,13$ Å [1, 3].

Переход $\alpha - \beta$ происходит при температуре 1128 ± 9 К [1]. Энтальпия $\alpha - \beta$ -перехода $\Delta H_{\alpha-\beta} = 724 \pm 70$ кал/г-атом, а энтропия $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,64 \pm 0,06$ кал/г-атом · град [1].

Температура плавления неодима составляет 1289 ± 5 К [1]. Энтальпия и энтропия плавления равны $\Delta H_m = 1707 \pm 100$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 1,32 \pm 0,08$ кал/г-атом · град [1].

Температура кипения неодима $T_b = 3340 \pm 50$ К [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. В работе [1] обобщены данные по низкотемпературной теплоемкости неодима в интервале 0,4—298 К. На основании экспериментальных данных рассчитана величина $C_{p,298} = 6,55 \pm 0,10$ кал/г-атом × град [1]. Для температурной зависимости теплоемкости α -Nd в

интервале 273—1135 К рекомендовано уравнение

$$C_p = 7,20 + 2,49 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

а для β -Nd в интервале 1135—1300 К $C_p = 10,65 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [2].

В работе [1] на основании литературных данных и оценок теплоемкость неодима рассчитана в температурном интервале 298—3500 К.

Энтальпия. При использовании данных при низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1705 \pm 20 \text{ кал/г-атом}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия неодима $S_{298}^{\circ} = 16,99 \pm 1,00 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями в температурном интервале 1381—1792 К установлено, что пар неодима состоит из атомов [16]. Наряду с этим в интервале температур 1900—2100 К обнаружены молекулы Nd_2 [13].

Для описания температурной зависимости давления паров неодима в интервале 1523—1923 К рекомендовано уравнение [2]

$$\lg P = (5,222 \pm 0,034) - (16\,320 \pm 59)/T.$$

Характеристики реакций. Выборочное значение энтальпии сублимации неодима составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 78\,300 \pm 500 \text{ кал/г-атом}$, $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 78\,507 \pm 500 \text{ кал/г-атом}$ [1], а энтропия сублимации $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 262,62 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Термодинамические функции твердого неодима табулированы в температурных интервалах 298—3500 К [1]; 298—3000 К [8] и 60—1500 К [3]. Различие в значениях функций в работах [3] и [8] не превышает 2%, а данные работ [1] и [3] практически совпадают. В табл. I.11 приведены результаты работы [1].

Идеальный газ

Неодим (Nd). Атомный вес 144,24.

Теплоемкость газообразного неодима рассчитана в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 5,280 \pm 0,001 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. В работе [1] рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1498 \pm \pm 1 \text{ кал/г-атом}$.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного неодима $S_{298}^{\circ} = 45,243 \pm 0,007 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного неодима составляют $\Delta H_f^{\circ} = 78\,300 \text{ кал/г-атом}$; $\Delta G_f^{\circ} = 69\,876 \text{ кал/г-атом}$; $\Delta S_f^{\circ} = 262,62 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Термодинамические функции. Совпадающие величины термодинамических функций твердого неодима табулированы в температурных интервалах 298—3000 К [8] и 298—3700 К [1]. В табл. I.12 представлены данные [1].

Двухатомный неодим (Nd_2). Молекулярный вес 288,48.

Характеристики реакций. По оценочным данным [13] энергия диссоциации двухатомных молекул неодима равна $D_0^{\circ} = 39\,000 \text{ кал/моль}$, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 117\,618 \text{ кал/моль}$ [21].

ПРОМЕТИЙ

Конденсированное состояние

Прометий (Pm). Атомный вес 145.

Температура плавления прометия составляет 1300 К, а температура кипения — 3473 ± 200 К [3].

Теплоемкость. На основании оценок [7] рекомендовано уравнение температурной зависимости теплоемкости прометия в интервале 273—1308 К

$$C_p = 6,50 + 2,5 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 6,50 \pm 0,50$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1750 \pm 100$ кал/г-атом [21].

Энтропия. Стандартная энтропия прометия $S_{298}^\circ = 17,2 \pm 1,0$ кал/г-атом · град [3].

Характеристики реакций. По оценке [21] энтальпия сублимации прометия равна $\Delta H_{sub,298}^\circ = 79\,000 \pm 5000$ кал/г-атом, что согласуется со средней величиной, полученной из оцененных значений [2] (63 000 кал/г-атом) и [17] (84 000 кал/г-атом). Энтропия сублимации прометия составляет $\Delta S_{sub,298}^\circ = 264,97$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции прометия табулированы в интервале температур 298—3000 К и приведены в табл. I. 13.

Идеальный газ

Прометий (Pm.) Атомный вес 145.

Теплоемкость газообразного прометия при 298 К приведена в справочнике [21] — $C_{p,298} = 5,797 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1545 \pm 1$ кал/г-атом [21].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного прометия $S_{298}^\circ = 44,692 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [21].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного прометия составляют $\Delta H_{f,298}^\circ = 79\,000 \pm 5000$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^\circ = 70\,863$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^\circ = 264,97$ кал/г-атом · град [21].

САМАРИЙ

Конденсированное состояние

Самарий (Sm). Атомный вес 150,35.

Структура. Известны две структурные модификации самария: α -Sm — кристаллизуется в сложную ромбоэдрическую структуру с величиной периода решетки $a = 8,996 \text{ \AA}$, $\alpha = 23^\circ 13'$ и β -Sm — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,13 \text{ \AA}$ [1, 2].

Температура, энтальпия и энтропия $\alpha - \beta$ -перехода равны $T_{\alpha-\beta} = 1190$ К, $\Delta H_{\alpha-\beta} = 744 \pm 50$ кал/г-атом, $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,63$ кал/г-атом \times град соответственно [1]. Температура плавления самария составляет 1345 К. Энтальпия плавления самария равна $\Delta H_m = 2060 \pm 10$ кал/г-атом, а энтропия плавления $\Delta S_m = 1,53$ кал/г-атом · град [1].

Температура кипения самария, по данным [1], равна 2064 ± 40 К. Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. Данные по низкотемпературной теплоемкости самария в интервале $0,4\text{--}350$ К обобщены в работе [1]. На основании проведенных измерений получена величина $C_{p,298} = 7,06 \pm 0,02$ кал/г-атом · град [1].

В температурном интервале $273\text{--}1190$ К зависимость теплоемкости $\alpha\text{-Sm}$ от температуры описывается уравнением

$$C_p = 12,07 + 0,96 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

а в интервале $1190\text{--}1345$ К теплоемкость $\beta\text{-Sm}$ равна $C_p = 11,22$ кал/г-атом · град [2].

На основании литературных данных в работе [1] теплоемкость самария оценена в интервале $298\text{--}2100$ К.

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1810 \pm 6$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия самария — $S_{298}^{\circ} = 16,61 \pm 0,5$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что пар самария состоит из атомов [2]. Авторами [2] для температурного интервала $928\text{--}1160$ К рекомендовано уравнение температурной зависимости давления пара самария:

$$\lg P = 5,50 - 15020/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации самария составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 49\,400 \pm 500$ кал/г-атом, $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 49\,275 \pm 500$ кал/г-атом [1], а энтропия этого процесса — $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 165,69$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции твердого самария табулированы в температурных интервалах $293\text{--}3000$ К [8], $298\text{--}2100$ К [1] и $50\text{--}1500$ К [3]. Различие данных [1] и [8] достигает 2%, а данные работ [1] и [3] совпадают. В табл. I.14 приведены термодинамические функции, заимствованные из работы [1].

Идеальный газ

Самарий (Sm). Атомный вес 150,35.

Теплоемкость газообразного самария рассчитана в работах [1, 3], при этом $C_{p,298} = 7,255 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1953 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного самария — $S_{298}^{\circ} = 43,722 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного самария составляют $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 49\,400 \pm 500$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 41\,323$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 165,69$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции газообразного самария приведены в работах [1, 3]. В связи с тем что значения термодинамических функций в указанных работах совпадают, в табл. I.15 представлены данные работы [1].

ЕВРОПИЙ

Конденсированное состояние

Европий (Eu). Атомный вес 151,96.

Структура. Европий кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,5820 \text{ \AA}$ [7].

Температура, энтальпия и энтропия плавления европия равны: $T_m = 1090 \text{ K}$, $\Delta H_m = 2202 \pm 50 \text{ кал/г-атом}$, $\Delta S_m = 2,02 \pm 0,05 \text{ кал/г-атом} \times \text{град}$ [1].

Температура кипения европия равна $T_b = 1870 \pm 15 \text{ K}$ [10].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. В работе [1] обобщены сведения по низкотемпературной теплоемкости европия в температурном интервале 0,4—273 K и получена величина $C_{p,298} = 6,48 \pm 0,10 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Зависимость теплоемкости европия от температуры выражается уравнением [1]

$$C_p = 7,29 + 4,0 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

На основании литературных данных рассчитана теплоемкость европия в интервале 298—1900 K [1].

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1915 \pm 10 \text{ кал/г-атом}$ [21].

Энтропия. Стандартная энтропия европия — $S_{298}^{\circ} = 19,31 \pm 0,50 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что пар европия состоит из атомов [17]. В работе [2] рекомендовано уравнение температурной зависимости давления пара европия

$$\lg P = 5,28 - 8982/T,$$

справедливое в интервале 733—903 K.

В справочнике [21] указывается на существование в газовой фазе молекул Eu_2 .

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации европия составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 41\,900 \pm 200 \text{ кал/г-атом}$ [1, 2]. Энтропия этого процесса $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 140,53 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Термодинамические функции твердого европия табулированы в интервале 100—1400 K [3], 298—1900 K [1] и 298—3000 K [8]. Величины термодинамических функций, приведенные в работах [1] и [3], совпадают, а данные работы [8] отклоняются не более чем на 6%. В табл. 1.16 приведены данные, заимствованные из работы [1].

Идеальный газ

Европий (Eu). Атомный вес 151,96.

Теплоемкость газообразного европия рассчитана в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1 \text{ кал/г-атом}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного европия $S_{298}^{\circ} = 45,097 \pm 0,007 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного европия составляют $\Delta H_{f,298}^{\circ} =$

$= 41\,900$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 34\,212$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 140,53$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции газообразного европия приведены в работах [1] и [8]. В связи с тем что значения термодинамических функций в указанных работах совпадают, в табл. 1.17 приведены данные работы [1].

Двухатомный европий (Eu₂). Молекулярный вес 303,92.

Характеристики реакций. По оценочным данным из [21] энергия диссоциации двухатомных молекул европия составляет $D_0^{\circ} = 7000 \pm \pm 4000$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 78\,868 \pm \pm 4000$ кал/моль.

ГАДОЛИНИЙ

Конденсированное состояние

Гадолиний (Gd). Атомный вес 157,25.

Структура. Известны две структурные модификации гадолиния: α -Gd — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно Mg, с величиной периодов решетки $a = 3,636$, $c = 5,7826$ Å и β -Gd — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,06$ Å [1, 3].

Переход $\alpha - \beta$ происходит при температуре 1533 ± 2 К. Энтальпия $\alpha - \beta$ -перехода $\Delta H_{\alpha-\beta} = 935 \pm 50$ кал/г-атом, а энтропия $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,61 \pm 0,03$ кал/г-атом град [1].

Температура, энтальпия и энтропия плавления равны $T_m = 1585 \pm \pm 2$ К, $\Delta H_m = 2403 \pm 100$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 1,52 \pm 0,06$ кал/г-атом × град [1].

Температура кипения гадолиния составляет 3540 ± 30 К [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. Данные по низкотемпературной теплоемкости гадолиния для интервала 0,4—358 К обобщены в работе [1]. На основании измерений получена величина $C_{p,298} = 8,86 \pm 0,10$ кал/г-атом × град [1].

Зависимость теплоемкости α -Gd в температурном интервале 300 — 1537 К описывается уравнением

$$C_p = 7,26 + 2,3 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

а теплоемкость β -Gd в интервале 1537 — 1695 К равна $C_p = 10,30$ кал/г-атом · град [2].

На основании литературных данных и оценок в работах [1, 18] рассчитана теплоемкость гадолиния в интервале температур 298—4000 К.

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2172 \pm 10$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия гадолиния $S_{298}^{\circ} = 16,24 \pm 0,2$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями состава пара над твердым гадолинием установлено, что пар состоит из атомов [5, 16]. Авторами [2] рекомендовано уравнение температурной зависимости давления пара гадолиния в интервале 1574—2057 К:

$$\lg P = (5,5380 \pm 0,1012) - (19\,931 \pm 183)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации гадолиния составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 95\,000 \pm 500$ кал/г-атом, $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 95\,347 \pm 500$ кал/г-атом [1], а энтропия сублимации $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 318,63$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции твердого гадолиния табулированы в температурных интервалах 298—4000 К [1], 298—3000 К [8] и 50—2000 К [3]. Причем различие в данных работ [1] и [8] не превышает 3%, а данные работ [1] и [3] совпадают. В табл. 1.18 приведены термодинамические функции, заимствованные из работы [1].

Идеальный газ

Гадолиний (Gd). Атомный вес 157,25.

Теплоемкость газообразного гадолиния рассчитана в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 6,584 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1825 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного гадолиния $S_{298}^{\circ} = 46,416 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного гадолиния составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 95\,000$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 86\,000$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 318,63$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции газообразного гадолиния табулированы в температурном интервале 298—3000 К в работе [8], а для более широкого температурного интервала 298—4000 К в работе [1]. Данные [1] и [8] совпадают. В табл. 1.19 приведены термодинамические функции, заимствованные из работы [1].

ТЕРБИЙ

Конденсированное состояние

Тербий (Tb). Атомный вес 158,924.

Структура. Известны две структурные модификации тербия: α -Tb — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно Mg, с величиной периодов решетки $a = 3,6010$, $c = 5,6936$ Å и β -Tb — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,06$ Å [1, 2].

Температура $\alpha - \beta$ -перехода равна $T_{\alpha-\beta} = 1560 \pm 4$ К [1]. Энтальпия $\alpha - \beta$ -перехода $\Delta H_{\alpha-\beta} = 1200 \pm 50$ кал/г-атом, а энтропия — $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,77 \pm 0,04$ кал/г-атом · град [1].

Температура, энтальпия и энтропия плавления тербия равны $T_m = 1630 \pm 6$ К, $\Delta H_m = 2580 \pm 100$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 1,56 \pm 0,06$ кал/г-атом · град [1].

Температура кипения тербия составляет 3500 ± 40 К [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в справочнике [21].

Теплоемкость. В работе [1] даны сведения о низкотемпературной теплоемкости тербия в интервале 0,37—347 К и рассчитана величина $C_{p,298} = 6,91 \pm 0,02$ кал/г-атом · град.

В интервале 338—159° К для теплоемкости α -Tb рекомендуется уравнение

$$C_p = 7,33 + 2,3 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град,}$$

а для теплоемкости β -Tb в интервале 1590—1641 К — $C_p = 10,30$ кал/г-атом · град [2].

На основании литературных данных и оценок рассчитана теплоемкость тербия в интервале температур 298—3500 К [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2253 \pm 10$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия тербия $S_{298}^{\circ} = 17,52 \pm 0,2$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Исследования на время-пролетном масс-спектрометре показали, что пар тербия состоит из атомов [16]. В справочнике [21] указывается на существование в газовой фазе молекул Tb₂.

Авторы [2] рекомендуют уравнение температурной зависимости давления пара тербия для интервала 1625—2043 К:

$$\lg P = (5,78 \pm 0,08) - (19\,150 \pm 140) / T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации тербия составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 92\,900 \pm 500$ кал/г-атом; $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 93\,374 \pm 500$ кал/г-атом [1]. Энтропия реакции сублимации тербия $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 311,59$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции тербия табулированы в температурных интервалах 298—3500 К [1], 298—3000 К [8] и 60—2000 К [3], причем различие в значениях функций [3] и [8] не превышает 4%, а данные работ [1] и [3] практически совпадают. В табл. 1.20 приведены данные работы [1].

Идеальный газ

Тербий (Tb). Атомный вес 158,924.

Теплоемкость газообразного тербия рассчитана в работе [1], при этом $C_{p,298} = 5,895 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1779 \pm 3$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного тербия $S_{298}^{\circ} = 48,552 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного тербия составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 92\,900$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 83\,745$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 311,59$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции. Совпадающие величины термодинамических функций табулированы в температурных интервалах 100—6000 К [3] и 298—3500 К [1]. В табл. 1.21 представлены данные работы [1].

Двухатомный тербий (Tb₂). Молекулярный вес 317,848.

Характеристики реакций По оценочным данным, приведенным в справочнике [21], энергия диссоциации двухатомных молекул тербия составляет $D_0^{\circ} = 34\,000 \pm 8000$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 152\,752 \pm 8100$ кал/моль.

ДИСПРОЗИЙ

Конденсированное состояние

Диспрозий (Dy). Атомный вес 162,50.

Структура. Известны две структурные модификации диспрозия: α-у — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно Mg, с величиной периодов решетки $a = 3,5903$, $c = 5,6475$ Å

и β -Dy — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,08 \text{ \AA}$ [1, 3].

При температуре $1657 \pm 8 \text{ K}$ происходит $\alpha - \beta$ -переход [1]. Энтальпия $\alpha - \beta$ -перехода $\Delta H_{\alpha-\beta} = 995 \pm 100 \text{ кал/г-атом}$, а энтропия $\alpha - \beta$ -перехода $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,60 \pm 0,06 \text{ кал/г-атом град}$ [1].

Температура, энтальпия и энтропия плавления диспрозия равны: $T_m = 1682 \text{ K}$, $\Delta H_m = 2643 \pm 200 \text{ кал/г-атом}$, $\Delta S_m = 1,57 \pm 0,12 \text{ кал/г-атом} \times \text{X град}$ [1].

Температура кипения диспрозия составляет $2835 \pm 50 \text{ K}$ [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в [21].

Теплоемкость. В работе [1] обобщены данные по низкотемпературной теплоемкости диспрозия в интервале $0,4-304 \text{ K}$ и рассчитана величина $C_{p,298} = 6,72 \pm 0,02 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Авторы [2] для интервала температур $273-1653 \text{ K}$ рекомендуют уравнение теплоемкости α -Dy

$$C_p = 7,32 + 2,2 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

а для β -Dy в интервале $1657 - 1682 \text{ K}$ $C_p = 6,70 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$. На основании литературных данных и оценок рассчитана теплоемкость диспрозия в температурном интервале $298-3000 \text{ K}$ [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2119 \pm 30 \text{ кал/г-атом}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия диспрозия — $S_{298}^\circ = 17,90 \pm \pm 0,2 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями в паре обнаружены атомы диспрозия [16]. Для температурной зависимости давления пара диспрозия в интервале $1257-1690 \text{ K}$ рекомендовано уравнение $\lg P = (5,94 \pm 0,04) - (15\,090 \pm 52)/T$ [2].

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации диспрозия составляет $\Delta H_{sub,298}^\circ = 71\,400 \text{ кал/г-атом}$ [2], а энтропия сублимации $\Delta S_{sub,298}^\circ = 239,48 \text{ кал/г-атом град}$.

Термодинамические функции твердого диспрозия табулированы в температурных интервалах $298-3000 \text{ K}$ [1], $298-3000 \text{ K}$ [8] и $60-2000 \text{ K}$ [3]. Различие в данных работ [1] и [8] не превышает 3%, а данные работ [1] и [3] совпадают.

В табл. 1.22 приведены термодинамические функции, взятые из [1].

Идеальный газ

Диспрозий (Dy). Атомный вес 162,50.

Теплоемкость газообразного диспрозия рассчитана в работе [1], при этом $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001 \text{ кал/г-атом град}$.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1481 \pm 1 \text{ кал/г-атом}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного диспрозия — $S_{298}^\circ = 46,794 \pm 0,007 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного диспрозия составляют: $\Delta H_{f,298}^\circ = 71400 \text{ кал/г-атом}$; $\Delta G_{f,298}^\circ = 62\,785 \text{ кал/г-атом}$; $\Delta S_{f,298}^\circ = 239,48 \text{ кал/г-атом град}$.

Термодинамические функции газообразного диспрозия для интервала температур $298-3000 \text{ K}$ заимствованы из работы [1] и приведены в табл. 1.23.

ГОЛЬМИЙ

Конденсированное состояние

Гольмий (Ho). Атомный вес 164,930.

Структура. Известны две структурные модификации гольмия: α -Ho — кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру с величиной периодов решетки $a = 3,5773$, $c = 5,6158$ Å и β -Ho — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру [1, 9].

Температура α — β -перехода составляет 1701 К [1]. Энтальпия α — β -перехода $\Delta H_{\alpha-\beta} = 1121$ кал/г-атом, а энтропия $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,66$ кал/г-атом · град [1].

Температура плавления гольмия равна $T_m = 1743 \pm 15$ К. Энтальпия и энтропия плавления равны $\Delta H_m = 2911$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 1,67$ кал/г-атом · град [1].

Температура кипения гольмия, по данным работы [1], равна $T_b = 2970 \pm 40$ К. Подробные сведения о фазовых переходах даны в [21].

Теплоемкость. В работе [1] приведены сведения о низкотемпературной теплоемкости в интервале 0,29—301 К и рассчитана величина $C_{p,298} = 6,49 \pm 0,02$ кал/г-атом · град.

Для зависимости теплоемкости α -Ho от температуры в интервале 273—1773 К рекомендовано уравнение

$$C_p = 7,05 + 2,2 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град} [2],$$

а для β -Ho теплоемкость оценена в интервале 1701—1743 К в работе [1] и составляет $C_p = 6,70$ кал/г-атом · град.

На основании литературных данных и оценок рассчитана теплоемкость гольмия в температурном интервале 298—3000 К [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1911 \pm 10$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия гольмия $S_{298}^{\circ} = 17,93 \pm 0,4$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрические исследования показали, что в паре гольмия присутствует только атомарный компонент [16]. В справочнике [21] указывается на присутствие в паре молекул Ho₂. Авторами [2] для температурной зависимости давления пара гольмия в интервале 947—1847 К рекомендовано уравнение

$$\lg P = 5,545 - 15 137/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации гольмия составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 71 900 \pm 250$ кал/г-атом; $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 72 330 \pm 250$ кал/г-атом [1], а энтропия сублимации гольмия $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 240,82$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции твердого гольмия табулированы в температурных интервалах 298—3000 К [1], 298—3000 К [8] и 60—1800 К [3]. Причем различие в значениях функций [3] и [8] не превышает 3%, а данные работ [1] и [3] практически совпадают. В табл. I.24 приведены результаты работы [1].

Идеальный газ

Гольмий (Ho). Атомный вес 164,930.

Теплоемкость газообразного гольмия рассчитана в работе [1], при этом $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия Стандартная энтропия газообразного гольмия — $S_{298}^{\circ} = 46,718 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного гольмия составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 71\,900$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 63\,253$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 240,82$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции. В табл. I.25 приведены термодинамические функции газообразного гольмия, рассчитанные для температурного интервала 298—3000 К [1].

Двухатомный гольмий (Ho₂). Молекулярный вес 329,860.

Характеристики реакций. По оценочным данным, приведенным в справочнике [21], энергия диссоциации двухатомных молекул гольмия составляет $D_0 = 19\,000 \pm 4000$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 125\,470 \pm 4100$ кал/моль.

ЭРБИЙ

Конденсированное состояние

Эрбий (Er). Атомный вес 167,26.

Структура. Эрбий кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно Mg ($a = 3,5588$, $c = 5,5874$ Å [1, 9]).

Температура плавления эрбия равна $T_m = 1795 \pm 20$ К [1]. Энтальпия и энтропия плавления равны $\Delta H_m = 4757$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 2,65$ кал/г-атом · град соответственно [1].

Температура кипения эрбия составляет 3130 ± 30 К [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в работе [21].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость эрбия измерена в диапазоне 0,5—325 К. На основании проведенных измерений рассчитана величина $C_{p,298} = 6,71 \pm 0,02$ кал/г-атом · град [1].

Авторами [2] для зависимости теплоемкости эрбия от температуры в интервале 273—1798 К рекомендовано уравнение

$$C_p = 7,26 + 2,2 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

На основании литературных данных и оценок рассчитана теплоемкость эрбия в температурном интервале 298—3200 К [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1767 \pm 15$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия эрбия $S_{298}^{\circ} = 17,49 \pm 0,15$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что пар эрбия состоит из атомов [16, 17]. Авторы [2] для температурной зависимости давления пара эрбия в интервале 1373—1573 К рекомендуют уравнение

$$\lg P = (6,342 \pm 0,037) - (17\,324 \pm 60)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации эрбия составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 75\,800 \pm 1000$ кал/г-атом; $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 76\,086 \pm 1000$ кал/г-атом [1], а энтропия сублимации $\Delta S_{298}^{\circ} = 254,23$ кал/г-атом · град [21].

Термодинамические функции эрбия в интервале температур 298—3000 К табулированы в работе [8], а в интервале 60—1900 К даны в [3]. Различия

между данными [3] и [8] в интервале 298—1900 К не превышает 2%. В табл. 1.26 приведены наиболее поздние термодинамические данные [1], которые практически совпадают с данными [3].

Идеальный газ

Эрбий (Er). Атомный вес 167,26.

Теплоемкость газообразного эрбия рассчитана в работе [1], при этом $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного эрбия $S_{298}^{\circ} = 46,347 \pm \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного эрбия составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 75\,800$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 67\,196$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 254,23$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции. Совпадающие величины термодинамических функций табулированы в температурных интервалах 100—6000 К [3] и 298—3200 К [1]. В табл. 1.27 представлены данные работы [1].

ТУЛИЙ

Конденсированное состояние

Тулий (Tm). Атомный вес 168,934.

Структура. Тулий кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно Mg, с величиной периодов решетки $a = 3,5375$, $c = 5,5546$ Å [1, 3].

Температура плавления тулия $T_m = 1818 \pm 15$ К [1]. Энтальпия плавления $\Delta H_m = 4025 \pm 40$ кал/г-атом, а энтропия плавления $\Delta S_m = 2,22 \pm \pm 0,05$ кал/г-атом · град [1].

Температура кипения тулия составляет 2220 ± 40 К [1].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в [21].

Теплоемкость. В работе [1] обобщены сведения по низкотемпературной теплоемкости тулия в температурном интервале 0,38—360 К и получена величина $C_{p,298} = 6,48 \pm 0,02$ кал/г-атом · град.

Зависимость теплоемкости тулия от температуры в интервале 273—1873 К описана уравнением [2]

$$C_p = 7,07 + 2,1 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

На основании литературных данных и оценок рассчитана теплоемкость тулия в температурном интервале 298—2300 К [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1768 \pm 5$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия тулия $S_{298}^{\circ} = 17,69 \pm 0,05$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что пар тулия состоит из атомов [2]. Авторы [2] для зависимости давления пара тулия от температуры в интервале 809—1219 К рекомендуют уравнение

$$\lg P = (6,255 \pm 0,0457) - (12\,552 \pm 45)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации тулия составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 59\,100$ кал/г-атом [2], а энтропия сублимации $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 198,22$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции твердого тулия табулированы в интервале 50—1900 К [3], 298—2300 К [1] и 298—1000 К [8]. Величины термодинамических функций [1] и [3] совпадают, а данные работы [8] отклоняются не более чем на 2%. В табл. 1.28 приведены данные, заимствованные из [1].

Идеальный газ

Тулий (Tm). Атомный вес 168,934.

Теплоемкость газообразного тулия рассчитана в работе [1], при этом $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного тулия $S_{298}^{\circ} = 45,412 \pm 0,007$ кал/г-атом · град [1].

Характеристики реакции. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного тулия составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 59 100$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 50 835$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 198,22$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции. Совпадающие величины термодинамических функций табулированы в температурных интервалах 100—6000 К [3] и 298—2300 К [1]. В табл. 1.29 приведены данные работы [1].

ИТТЕРБИЙ

Конденсированное состояние

Иттербий (Yb). Атомный вес 173,04.

Структура. Известны две структурные модификации иттербия: α -Yb — кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру, подобно Cu, с величиной периода решетки $a = 5,4862$ Å и β -Yb — кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, подобно W, с величиной периода решетки $a = 4,45$ Å [1, 3]. Температура α — β -перехода $T_{\alpha-\beta} = 1033$ К [1].

Энтальпия α — β -перехода — $\Delta H_{\alpha-\beta} = 418 \pm 15$ кал/г-атом, а энтропия $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0,40 \pm 0,01$ кал/г-атом · град [1].

Температура плавления иттербия составляет $T_m = 1097 \pm 5$ К [1]. Энтальпия и энтропия плавления иттербия равны $\Delta H_m = 1830 \pm 40$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 1,67 \pm 0,04$ кал/г-атом · град [1].

Температура кипения иттербия $T_b = 1466 \pm 5$ К [1, 5].

Подробные сведения о фазовых переходах приведены в [21].

Теплоемкость. В работе [1] обобщены сведения по низкотемпературной теплоемкости иттербия в диапазоне 0,4—350 К и рассчитана величина $C_{p,298} = 6,39 \pm 0,05$ кал/г-атом · град.

В интервале температур 273—1071 К теплоемкость α -Yb описывается уравнением

$$C_p = 7,41 + 4,0 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

а в интервале 1071—1087 К теплоемкость β -Yb $C_p = 10,30$ кал/г-атом · град [2]

На основании литературных данных и оценок рассчитана теплоемкость иттербия в температурном интервале 298—1500 К [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1604 \pm 5$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия иттербия $S_{298}^{\circ} = 14,30 \pm 0,04$ кал/г-атом град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрические исследования показали, что пар иттербия состоит из атомов [2]. Авторы [2] для зависимости давления пара иттербия от температуры в интервале 623—931 К рекомендуют уравнение

$$\lg P = (5,415 \pm 0,043) - (7696 \pm 33)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации иттербия составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 36\,300 \pm 200$ кал/г-атом $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 36\,473 \pm 200$ кал/г-атом [1, 19], а энтропия этого процесса $\Delta S_{sub,298}^{\circ} = 121,75$ кал/г-атом град.

Термодинамические функции твердого иттербия табулированы в температурных интервалах 298—3000 К [8], 298—1500 К [1] и 50—1300 К [3], причем различие в данных работ [1] и [8] не превышает 1%, а данные работ [1] и [3] совпадают. В табл. I.30 приведены результаты работы [1].

Идеальный газ

Иттербий (Yb). Атомный вес 173,04.

Теплоемкость газообразного иттербия рассчитана в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001$ кал/г-атом град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного иттербия $S_{298}^{\circ} = 41,352 \pm 0,007$ кал/г-атом град [1].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного иттербия составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 36\,300$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 28\,234$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 121,75$ кал/г-атом град.

Термодинамические функции газообразного иттербия табулированы в температурном интервале 298—1500 К в [1], а для более широкого температурного интервала 298—3000 К в работе [8]. В табл. I.31 приведены термодинамические функции, заимствованные из работы [1].

ЛЮТЕЦИЙ

Конденсированное состояние

Лютеций (Lu). Атомный вес 174,97.

Структура. Лютеций кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру, подобно Mg, с величиной периодов решетки $a = 3,5031$, $c = 5,5509$ Å [1, 3].

Температура плавления лютеция составляет $T_m = 1936 \pm 20$ К [1]. Энтальпия плавления $\Delta H_m = 4457$ кал/г-атом, а энтропия плавления $\Delta S_m = 2,30$ кал/г-атом град [1].

Температура кипения лютеция равна $T_b = 3670 \pm 30$ К [1].

Теплоемкость. Данные по низкотемпературной теплоемкости лютеция в интервале 0,38—350 К обобщены в работе [1]. На основании проведенных измерений получена величина $C_{p,298} = 6,40 \pm 0,02$ кал/г-атом град [1].

Зависимость теплоемкости лютеция от температуры в интервале 273—1948 К описывается уравнением

$$C_p = 6,78 + 2,0 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град} [2].$$

На основании литературных данных и оценок рассчитана теплоемкость лютеция в температурном интервале 298—3700 К [1].

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1527 \pm 10$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия лютеция $S_{298}^{\circ} = 12,18 \pm 0,2$ кал/г-атом · град [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что пар лютеция состоит из атомов [16]. Авторами [2] для температурной зависимости давления пара лютеция в интервале 1651—1932 К рекомендовано уравнение

$$\lg P = (6,363 \pm 0,095) - (21\,719 \pm 173)/T.$$

В справочнике [21] указывается на присутствие в паре молекул Lu_2 .

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации лютеция составляет $\Delta H_{\text{sub},298}^{\circ} = 102\,200 \pm 400$ кал/г-атом; $\Delta H_{\text{sub},0}^{\circ} = 102\,245 \pm 400$ кал/г-атом [1], а энтропия этого процесса $\Delta S_{\text{sub},298}^{\circ} = 342,78$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции твердого лютеция табулированы в температурных интервалах 298—3000 К [8], 60—1900 К [3] и 298—3700 К [1]. Различие данных [1] и [8] не превышает 3%, а данные [1] и [3] совпадают. В табл. 1.32 даны термодинамические функции, взятые из [1].

Идеальный газ

Лютеций (Lu). Атомный вес 174,97.

Теплоемкость газообразного лютеция рассчитана в работах [1, 8], при этом $C_{p,298} = 4,986 \pm 0,001$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1482 \pm 1$ кал/г-атом [1].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного лютеция $S_{298}^{\circ} = 44,142 \pm 0,007$ кал/г-атом · град.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного лютеция составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 102\,200$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 92\,670$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 342,78$ кал/г-атом · град.

Термодинамические функции газообразного лютеция приведены в работах [1] и [8]. В связи с тем что значения термодинамических функций в указанных работах совпадают, а температурный интервал в работе [1] шире, в табл. 1.33 представлены данные работы [1].

Двухатомный лютеций (Lu_2). Молекулярный вес 349,94.

Характеристики реакций. По оценочным данным, приведенным в справочнике [21], энергия диссоциации двухатомных молекул лютеция составляет $D_0^{\circ} = 33\,000 \pm 8000$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 171\,870 \pm 820$ кал/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al. — Ames: Amer. soc. met., 1973. — 610 p.
2. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. — Киев: Наук. думка, 1971. — 168 с.

Таблица 1.1. Термодинамические функции твердого скандия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,10 | 0 | 8,28 | 8,28 |
| 400 | 6,29 | 632 | 10,10 | 8,52 |
| 500 | 6,41 | 1267 | 11,52 | 8,99 |
| 600 | 6,57 | 1916 | 12,70 | 9,51 |
| 700 | 6,57 | 2582 | 13,73 | 10,04 |
| 800 | 6,96 | 3267 | 14,65 | 10,57 |
| 900 | 7,20 | 3975 | 15,47 | 11,05 |
| 1000 | 7,46 | 4708 | 16,24 | 11,53 |
| 1100 | 7,75 | 5468 | 16,97 | 12,00 |
| 1200 | 8,06 | 6258 | 17,68 | 12,46 |
| 1300 | 8,39 | 7080 | 18,32 | 12,87 |
| 1400 | 8,75 | 7938 | 18,95 | 13,28 |
| 1500 | 9,14 | 8832 | 19,57 | 13,68 |
| 1600 | 9,55 | 9766 | 20,17 | 14,07 |
| 1608 (α) | 9,58 | 9842 | 20,22 | 14,10 |
| 1608 (β) | 10,57 | 10 800 | 20,82 | 14,10 |
| 1700 | 10,57 | 11 772 | 21,40 | 14,48 |
| 1800 | 10,57 | 12 829 | 22,00 | 14,87 |
| 1812 (s) | 10,57 | 12 956 | 22,06 | 14,92 |
| 1812 (l) | 10,57 | 16 325 | 23,93 | 14,92 |
| 1900 | 10,57 | 17 255 | 24,43 | 15,35 |
| 2000 | 10,57 | 18 312 | 24,97 | 15,81 |
| 2100 | 10,57 | 19 369 | 25,49 | 16,27 |
| 2200 | 10,57 | 20 426 | 25,98 | 16,70 |
| 2300 | 10,57 | 21 483 | 26,45 | 17,11 |
| 2400 | 10,57 | 22 540 | 26,90 | 17,51 |
| 2500 | 10,57 | 23 597 | 27,33 | 17,89 |
| 2600 | 10,57 | 24 654 | 27,75 | 18,27 |
| 2700 | 10,57 | 25 711 | 28,15 | 18,63 |
| 2800 | 10,57 | 26 768 | 28,53 | 18,97 |
| 2900 | 10,57 | 27 825 | 28,90 | 19,31 |
| 3000 | 10,57 | 28 882 | 29,26 | 19,64 |
| 3100 | 10,57 | 29 939 | 29,61 | 19,95 |
| 3104 (b) | 10,57 | 29 981 | 29,62 | 19,96 |
| 3200 | 10,57 | 31 038 | 29,95 | 20,25 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1247$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 8,28$ кал/г-атом · град.

Таблица 1.2. Термодинамические функции газообразного скандия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 5 282 | 0 | 41,748 | 41,748 |
| 400 | 5,148 | 530 | 43,279 | 41,953 |
| 500 | 5,084 | 1041 | 44,420 | 42,337 |
| 600 | 5,049 | 1548 | 45,344 | 42,763 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 700 | 5,027 | 2052 | 46,120 | 43,189 |
| 800 | 5,013 | 2554 | 46,790 | 43,598 |
| 900 | 5,004 | 3054 | 47,320 | 43,986 |
| 1000 | 4,997 | 3555 | 47,907 | 44,352 |
| 1100 | 4,992 | 4054 | 48,383 | 44,698 |
| 1200 | 4,989 | 4553 | 48,818 | 45,023 |
| 1300 | 4,988 | 5052 | 49,217 | 45,330 |
| 1400 | 4,989 | 5551 | 49,586 | 45,621 |
| 1500 | 4,993 | 6050 | 49,931 | 45,897 |
| 1600 | 5,001 | 6549 | 50,253 | 46,160 |
| 1700 | 5,014 | 7050 | 50,557 | 46,409 |
| 1800 | 5,034 | 7552 | 50,844 | 46,648 |
| 1900 | 5,062 | 8057 | 51,117 | 46,876 |
| 2000 | 5,099 | 8565 | 51,377 | 47,094 |
| 2100 | 5,148 | 9077 | 51,627 | 47,304 |
| 2200 | 5,208 | 9595 | 51,868 | 47,506 |
| 2300 | 5,282 | 10 119 | 52,106 | 47,701 |
| 2400 | 5,369 | 10 652 | 52,328 | 47,889 |
| 2500 | 5,471 | 11 192 | 52,549 | 48,071 |
| 2600 | 5,589 | 11 747 | 52,766 | 48,248 |
| 2700 | 5,721 | 12 312 | 52,979 | 48,419 |
| 2800 | 5,869 | 12 891 | 53,190 | 48,585 |
| 2900 | 6,031 | 13 486 | 53,398 | 48,748 |
| 3000 | 6,208 | 14 098 | 53,606 | 48,906 |
| 3100 | 6,397 | 14 728 | 53,811 | 49,062 |
| 3200 | 6,598 | 15 378 | 54,017 | 49,213 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1674$ кал./г-атом; $S_{298}^\circ = 41,748$ кал./г-атом·град.

Таблица 1.3. Термодинамические функции твердого иттрия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,34 | 0 | 10,62 | 10,62 |
| 400 | 6,49 | 653 | 12,50 | 10,87 |
| 500 | 6,65 | 1310 | 13,97 | 11,35 |
| 600 | 6,82 | 1983 | 15,20 | 11,89 |
| 700 | 7,00 | 2674 | 16,26 | 12,44 |
| 800 | 7,18 | 3383 | 17,21 | 12,98 |
| 900 | 7,36 | 4110 | 18,06 | 13,50 |
| 1000 | 7,53 | 4855 | 18,85 | 13,99 |
| 1100 | 7,71 | 5617 | 19,57 | 14,47 |
| 1200 | 7,90 | 6398 | 20,25 | 14,92 |
| 1300 | 8,07 | 7196 | 20,89 | 15,36 |
| 1400 | 8,25 | 8012 | 21,50 | 15,77 |
| 1500 | 8,43 | 8847 | 22,07 | 16,17 |
| 1600 | 8,61 | 9699 | 22,62 | 16,56 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1700 | 8,83 | 10 568 | 23,15 | 16,93 |
| 1752 (α) | 8,95 | 11 031 | 23,42 | 17,12 |
| 1752 (β) | 8,37 | 12 224 | 24,10 | 17,12 |
| 1799 (s) | 8,37 | 12 617 | 24,32 | 17,31 |
| 1799 (l) | 10,30 | 15 341 | 25,83 | 17,31 |
| 1800 | 10,30 | 15 351 | 25,84 | 17,31 |
| 1900 | 10,30 | 16 381 | 26,40 | 17,77 |
| 2000 | 10,30 | 17 411 | 26,92 | 18,22 |
| 2100 | 10,30 | 18 441 | 27,43 | 18,64 |
| 2200 | 10,30 | 19 471 | 27,91 | 19,06 |
| 2300 | 10,30 | 20 501 | 28,36 | 19,45 |
| 2400 | 10,30 | 21 531 | 28,80 | 19,83 |
| 2500 | 10,30 | 22 561 | 29,22 | 20,20 |
| 2600 | 10,30 | 23 591 | 29,63 | 20,55 |
| 2800 | 10,30 | 25 651 | 30,39 | 21,23 |
| 3000 | 10,30 | 27 711 | 31,10 | 21,86 |
| 3200 | 10,30 | 29 771 | 31,76 | 22,46 |
| 3400 | 10,30 | 31 831 | 32,39 | 23,03 |
| 3500 | 10,30 | 32 861 | 32,69 | 23,30 |
| 3611 (b) | 10,30 | 34 034 | 32,72 | 23,33 |
| 3700 | 10,30 | 34 921 | 33,26 | 23,82 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1426$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 10,62$ кал/г-атом · град.

Таблица 1.4. Термодинамические функции газообразного иттрия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,180 | 0 | 42,868 | 42,868 |
| 400 | 6,045 | 625 | 44,671 | 43,109 |
| 500 | 5,826 | 1218 | 45,996 | 43,560 |
| 600 | 5,638 | 1791 | 47,041 | 44,056 |
| 700 | 5,494 | 2347 | 47,899 | 44,546 |
| 800 | 5,388 | 2891 | 48,625 | 45,011 |
| 900 | 5,308 | 3425 | 49,255 | 45,449 |
| 1000 | 5,248 | 3953 | 49,811 | 45,858 |
| 1100 | 5,203 | 4476 | 50,309 | 46,240 |
| 1200 | 5,169 | 4994 | 50,760 | 46,598 |
| 1300 | 5,143 | 5510 | 51,173 | 46,935 |
| 1400 | 5,127 | 6023 | 51,553 | 47,254 |
| 1500 | 5,119 | 6535 | 51,907 | 47,550 |
| 1600 | 5,119 | 7047 | 52,237 | 47,832 |
| 1700 | 5,130 | 7559 | 52,548 | 48,101 |
| 1800 | 5,152 | 8073 | 52,841 | 48,356 |
| 1900 | 5,187 | 8590 | 53,121 | 48,600 |
| 2000 | 5,235 | 9111 | 53,388 | 48,832 |
| 2100 | 5,298 | 9638 | 53,645 | 49,055 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2200 | 5,377 | 10 172 | 53,893 | 49,270 |
| 2300 | 5,472 | 10 714 | 54,134 | 49,476 |
| 2400 | 5,584 | 11 266 | 54,369 | 49,675 |
| 2500 | 5,713 | 11 831 | 54,600 | 49,867 |
| 2600 | 5,858 | 12 409 | 54,827 | 50,054 |
| 2800 | 6,197 | 13 614 | 55,273 | 50,411 |
| 3000 | 6,593 | 14 892 | 55,714 | 50,750 |
| 3200 | 6,593 | 16 254 | 56,153 | 51,073 |
| 3400 | 7,506 | 17 708 | 56,593 | 51,385 |
| 3500 | 7,747 | 18 469 | 56,815 | 51,538 |
| 3700 | 8,233 | 20 067 | 57,258 | 51,835 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1639$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 42,868$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.5. Термодинамические функции твердого лантана

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,48 | 0 | 13,60 | 13,60 |
| 400 | 6,55 | 664 | 15,51 | 13,86 |
| 500 | 6,60 | 1321 | 16,98 | 14,34 |
| 550 (α) | 6,62 | 1651 | 17,61 | 14,61 |
| 550 (β) | 6,50 | 1738 | 17,77 | 14,61 |
| 600 | 6,64 | 2067 | 18,34 | 14,90 |
| 700 | 6,93 | 2745 | 19,39 | 15,47 |
| 800 | 7,24 | 3453 | 20,33 | 16,02 |
| 900 | 7,56 | 4193 | 21,20 | 16,55 |
| 1000 | 7,90 | 4966 | 22,02 | 17,05 |
| 1100 | 8,25 | 5773 | 22,79 | 17,54 |
| 1134 (β) | 8,37 | 6055 | 23,04 | 17,70 |
| 1134 (γ) | 9,45 | 6801 | 23,70 | 17,70 |
| 1193 (γ) | 9,45 | 7360 | 24,18 | 18,01 |
| 1193 (δ) | 8,20 | 8841 | 25,42 | 18,01 |
| 1200 | 8,20 | 8898 | 25,47 | 18,05 |
| 1300 | 8,20 | 9718 | 26,12 | 18,65 |
| 1400 | 8,20 | 10 538 | 26,73 | 19,20 |
| 1500 | 8,20 | 11 358 | 27,30 | 19,73 |
| 1600 | 8,20 | 12 178 | 27,83 | 20,21 |
| 1700 | 8,20 | 12 998 | 28,32 | 20,68 |
| 1800 | 8,20 | 13 818 | 28,79 | 21,12 |
| 1900 | 8,20 | 14 638 | 29,24 | 21,53 |
| 2000 | 8,20 | 15 458 | 29,66 | 21,93 |
| 2200 | 8,20 | 17 098 | 30,44 | 22,67 |
| 2400 | 8,20 | 18 738 | 31,15 | 23,34 |
| 2600 | 8,20 | 20 378 | 31,81 | 23,97 |
| 2800 | 8,20 | 22 018 | 32,42 | 24,55 |
| 3000 | 8,20 | 23 658 | 32,98 | 25,09 |
| 3200 | 8,20 | 25 298 | 33,51 | 25,60 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|----------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 3400 | 8,20 | 26 938 | 34,01 | 26,08 |
| 3600 | 8,20 | 28 578 | 34,48 | 26,54 |
| 3730 (b) | 8,20 | 29 644 | 34,77 | 26,82 |
| 3800 | 8,20 | 30 218 | 34,92 | 26,97 |
| 4000 | 8,20 | 31 858 | 35,34 | 27,38 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1593$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 13,60$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.6. Термодинамические функции газообразного лантана

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 5,438 | 0 | 43,563 | 43,563 |
| 400 | 5,894 | 578 | 45,227 | 43,782 |
| 500 | 6,218 | 1185 | 46,580 | 44,210 |
| 600 | 6,455 | 1819 | 47,735 | 44,704 |
| 700 | 6,666 | 2475 | 48,746 | 45,211 |
| 800 | 6,874 | 3152 | 49,650 | 45,710 |
| 900 | 7,073 | 3849 | 50,471 | 46,194 |
| 1000 | 7,248 | 4566 | 51,225 | 46,660 |
| 1100 | 7,390 | 5298 | 51,923 | 47,107 |
| 1200 | 7,497 | 6042 | 52,571 | 47,536 |
| 1300 | 7,571 | 6796 | 53,174 | 47,946 |
| 1400 | 7,618 | 7556 | 53,737 | 48,340 |
| 1500 | 7,644 | 8319 | 54,264 | 48,712 |
| 1600 | 7,657 | 9084 | 54,758 | 49,080 |
| 1700 | 7,660 | 9850 | 55,222 | 49,428 |
| 1800 | 7,658 | 10 616 | 55,659 | 49,762 |
| 1900 | 7,653 | 11 381 | 56,073 | 50,083 |
| 2000 | 7,648 | 12 146 | 56,466 | 50,393 |
| 2200 | 7,640 | 13 675 | 57,194 | 50,978 |
| 2400 | 7,642 | 15 203 | 57,859 | 51,524 |
| 2600 | 7,654 | 16 732 | 58,471 | 52,036 |
| 2800 | 7,679 | 18 265 | 59,039 | 52,516 |
| 3000 | 7,716 | 19 805 | 59,570 | 52,969 |
| 3200 | 7,766 | 21 353 | 60,070 | 53,397 |
| 3400 | 7,826 | 22 912 | 60,542 | 53,804 |
| 3600 | 7,895 | 24 484 | 60,992 | 54,191 |
| 3800 | 7,972 | 26 070 | 61,421 | 54,560 |
| 4000 | 8,054 | 27 673 | 61,832 | 54,913 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1509$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 43,563$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.7. Термодинамические функции твердого церия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,44 | 0 | 16,60 | 16,60 |
| 400 | 6,76 | 672 | 18,54 | 16,86 |
| 500 | 7,10 | 1365 | 20,08 | 17,35 |
| 600 | 7,46 | 2092 | 21,41 | 17,92 |
| 700 | 7,83 | 2856 | 22,58 | 18,50 |
| 800 | 8,23 | 3659 | 23,66 | 19,08 |
| 900 | 8,62 | 4502 | 24,65 | 19,64 |
| 999 (γ) | 9,02 | 5375 | 25,57 | 20,19 |
| 999 (δ) | 8,99 | 6090 | 26,28 | 20,19 |
| 1000 | 8,99 | 6099 | 26,29 | 20,19 |
| 1071 (δ) | 8,99 | 6737 | 26,91 | 20,62 |
| 1071 (l) | 9,01 | 8042 | 28,13 | 20,62 |
| 1100 | 9,01 | 8303 | 28,37 | 20,82 |
| 1200 | 9,01 | 9204 | 29,15 | 21,48 |
| 1300 | 9,01 | 10 105 | 29,87 | 22,10 |
| 1400 | 9,01 | 11 006 | 30,54 | 22,68 |
| 1500 | 9,01 | 11 907 | 31,16 | 23,22 |
| 1600 | 9,01 | 12 808 | 31,74 | 23,74 |
| 1700 | 9,01 | 13 709 | 32,29 | 24,23 |
| 1800 | 9,01 | 14 610 | 32,80 | 24,69 |
| 1900 | 9,01 | 15 511 | 33,29 | 25,13 |
| 2000 | 9,01 | 16 412 | 33,75 | 25,55 |
| 2100 | 9,01 | 17 313 | 34,19 | 25,95 |
| 2200 | 9,01 | 18 214 | 34,61 | 26,33 |
| 2400 | 9,01 | 20 016 | 35,40 | 27,06 |
| 2600 | 9,01 | 21 818 | 36,12 | 27,73 |
| 2800 | 9,01 | 23 620 | 36,77 | 28,35 |
| 3000 | 9,01 | 25 422 | 37,41 | 28,93 |
| 3500 | 9,01 | 27 927 | 38,80 | 30,25 |
| 3699 (b) | 9,01 | 31 720 | 39,29 | 30,71 |
| 3700 | 9,01 | 31 729 | 39,30 | 30,72 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1740$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 16,60$ кал/г-атом · град.

Таблица 1.8. Термодинамические функции газообразного церия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 5,515 | 0 | 45,807 | 45,807 |
| 400 | 5,876 | 578 | 47,472 | 46,027 |
| 500 | 6,401 | 1191 | 48,837 | 46,156 |
| 600 | 6,971 | 1859 | 50,055 | 46,956 |
| 700 | 7,517 | 2584 | 51,171 | 47,480 |
| 800 | 8,002 | 3361 | 52,207 | 48,007 |
| 900 | 8,408 | 4182 | 53,174 | 48,528 |
| 1000 | 8,731 | 5040 | 54,077 | 49,038 |
| 1100 | 8,974 | 5926 | 54,921 | 49,535 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1200 | 9,148 | 6832 | 55,710 | 50,017 |
| 1300 | 9,257 | 7753 | 56,447 | 50,484 |
| 1400 | 9,322 | 8682 | 57,136 | 50,934 |
| 1500 | 9,350 | 9616 | 57,780 | 51,370 |
| 1600 | 9,354 | 10 551 | 58,384 | 51,789 |
| 1700 | 9,339 | 11 486 | 58,960 | 52,194 |
| 1800 | 9,315 | 12 419 | 59,483 | 52,584 |
| 1900 | 9,285 | 13 349 | 59,986 | 52,961 |
| 2000 | 9,253 | 14 276 | 60,462 | 53,324 |
| 2100 | 9,222 | 15 199 | 60,912 | 53,675 |
| 2200 | 9,193 | 16 120 | 61,341 | 54,014 |
| 2400 | 9,145 | 17 954 | 62,138 | 54,658 |
| 2600 | 9,109 | 19 779 | 62,869 | 55,262 |
| 2800 | 9,082 | 21 598 | 63,543 | 55,830 |
| 3000 | 9,059 | 23 412 | 64,169 | 56,365 |
| 3500 | 8,980 | 27 924 | 65,560 | 57,582 |
| 3700 | 8,931 | 29 715 | 66,058 | 58,027 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1594$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 45,807$ кал/г-атом · град.

Таблица 1.9. Термодинамические функции твердого празеодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,56 | 0 | 17,67 | 17,67 |
| 400 | 6,79 | 679 | 19,63 | 17,93 |
| 500 | 7,10 | 1373 | 21,18 | 18,43 |
| 600 | 7,53 | 2103 | 22,50 | 19,00 |
| 700 | 8,00 | 2881 | 23,70 | 19,59 |
| 800 | 8,50 | 3705 | 24,80 | 20,17 |
| 900 | 9,04 | 4582 | 25,84 | 20,75 |
| 1000 | 9,65 | 5514 | 26,82 | 21,31 |
| 1068 (α) | 10,01 | 6183 | 27,46 | 21,68 |
| 1068 (β) | 9,19 | 6940 | 28,17 | 21,68 |
| 1100 | 9,19 | 7234 | 28,44 | 21,87 |
| 1200 | 9,19 | 8153 | 29,24 | 22,45 |
| 1204 (β) | 9,19 | 8190 | 29,28 | 22,47 |
| 1204 (δ) | 10,27 | 9836 | 30,64 | 22,47 |
| 1300 | 10,27 | 10 822 | 31,43 | 23,11 |
| 1400 | 10,27 | 11 849 | 32,19 | 23,73 |
| 1500 | 10,27 | 12 876 | 32,90 | 24,32 |
| 1600 | 10,27 | 13 904 | 33,56 | 24,88 |
| 1700 | 10,27 | 14 931 | 34,19 | 25,40 |
| 1800 | 10,27 | 15 958 | 34,77 | 25,91 |
| 1900 | 10,27 | 16 985 | 35,33 | 26,39 |
| 2000 | 10,27 | 18 012 | 35,86 | 26,85 |
| 2200 | 10,27 | 20 067 | 36,83 | 27,71 |
| 2500 | 10,27 | 23 148 | 38,15 | 28,89 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|----------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 3000 | 10,27 | 28 284 | 40,02 | 30,59 |
| 3500 | 10,27 | 33 420 | 41,60 | 32,06 |
| 3785 (b) | 10,27 | 36 359 | 42,41 | 32,84 |
| 4000 | 10,27 | 38 556 | 42,89 | 33,34 |

Примечание: $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1773$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 17,67$ кал/г-атом-град.

Таблица 1.10. Термодинамические функции газообразного празеодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 5,105 | 0 | 45,339 | 45,339 |
| 400 | 5,385 | 533 | 46,876 | 45,542 |
| 500 | 5,701 | 1088 | 48,112 | 45,936 |
| 600 | 5,987 | 1673 | 49,177 | 46,398 |
| 700 | 6,225 | 2284 | 50,118 | 46,856 |
| 800 | 6,413 | 2916 | 50,926 | 47,317 |
| 900 | 6,558 | 3565 | 51,727 | 47,765 |
| 1000 | 6,662 | 4226 | 52,423 | 48,197 |
| 1100 | 6,732 | 4891 | 53,062 | 48,610 |
| 1200 | 6,771 | 5571 | 53,649 | 49,006 |
| 1300 | 6,787 | 6294 | 54,192 | 49,384 |
| 1400 | 6,783 | 6828 | 54,695 | 49,746 |
| 1500 | 6,766 | 7606 | 55,162 | 50,092 |
| 1600 | 6,739 | 8281 | 55,598 | 50,422 |
| 1700 | 6,707 | 8953 | 56,006 | 50,739 |
| 1800 | 6,671 | 9622 | 56,388 | 51,042 |
| 1900 | 6,634 | 10 287 | 56,748 | 51,333 |
| 2000 | 6,598 | 10 949 | 57,087 | 51,612 |
| 2200 | 6,529 | 12 261 | 57,713 | 52,139 |
| 2500 | 6,439 | 14 206 | 58,542 | 52,859 |
| 3000 | 6,318 | 17 394 | 59,704 | 53,906 |
| 3500 | 6,218 | 20 528 | 60,671 | 54,805 |
| 4000 | 6,124 | 23 613 | 61,495 | 55,591 |

Примечание: $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1487$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 45,339$ кал/г-атом-град.

Таблица 1.11. Термодинамические функции твердого неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,55 | 0 | 16,99 | 16,99 |
| 400 | 6,88 | 683 | 18,96 | 17,25 |
| 500 | 7,24 | 1389 | 20,53 | 17,75 |
| 600 | 7,66 | 2134 | 21,89 | 18,33 |

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|-------------------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 700 | 8,14 | 2923 | 23,11 | 18,93 |
| 800 | 8,71 | 3765 | 24,23 | 19,52 |
| 900 | 9,34 | 4667 | 25,29 | 20,11 |
| 1000 | 10,03 | 5635 | 26,31 | 20,67 |
| 1100 | 10,78 | 6675 | 27,30 | 21,23 |
| 1128 (α) | 10,99 | 6980 | 27,57 | 21,38 |
| 1128 (β) | 10,65 | 7704 | 28,21 | 21,38 |
| 1200 | 10,65 | 8472 | 28,87 | 21,81 |
| 1289 (β) | 10,65 | 9420 | 29,63 | 22,32 |
| 1289 (γ) | 11,66 | 11 127 | 30,95 | 22,32 |
| 1300 | 11,66 | 11 244 | 31,04 | 22,39 |
| 1400 | 11,66 | 12 410 | 31,90 | 23,04 |
| 1500 | 11,66 | 13 576 | 32,71 | 23,66 |
| 1600 | 11,66 | 14 742 | 33,46 | 24,25 |
| 1700 | 11,66 | 15 908 | 34,17 | 24,81 |
| 1800 | 11,66 | 17 074 | 34,83 | 25,35 |
| 1900 | 11,66 | 18 240 | 35,47 | 25,86 |
| 2000 | 11,66 | 19 406 | 36,06 | 26,36 |
| 2200 | 11,66 | 21 738 | 37,17 | 27,29 |
| 2500 | 11,66 | 25 236 | 38,67 | 28,57 |
| 3000 | 11,66 | 31 066 | 40,79 | 30,44 |
| 3341 (b) | 11,66 | 35 042 | 42,04 | 31,56 |
| 3500 | 11,66 | 36 896 | 42,59 | 32,05 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 1705$ кал/г-атом; $S_{298}^c = 16,99$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.12. Термодинамические функции газообразного неодима

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 5,280 | 0 | 45,243 | 45,243 |
| 400 | 5,672 | 558 | 46,849 | 45,455 |
| 500 | 6,017 | 1143 | 48,153 | 45,868 |
| 600 | 6,285 | 1758 | 49,275 | 46,344 |
| 700 | 6,487 | 2398 | 50,260 | 46,835 |
| 800 | 6,613 | 3054 | 51,137 | 47,319 |
| 900 | 6,766 | 3725 | 51,926 | 47,787 |
| 1000 | 6,868 | 4407 | 52,645 | 48,238 |
| 1100 | 6,955 | 5098 | 53,303 | 48,669 |
| 1200 | 7,033 | 5797 | 53,912 | 49,081 |
| 1300 | 7,103 | 6504 | 54,478 | 49,474 |
| 1400 | 7,168 | 7218 | 55,006 | 49,851 |
| 1500 | 7,230 | 7938 | 55,503 | 50,211 |
| 1600 | 7,287 | 8664 | 55,971 | 50,557 |
| 1700 | 7,341 | 9395 | 56,415 | 50,888 |
| 1800 | 7,391 | 10 132 | 56,836 | 51,207 |
| 1900 | 7,437 | 10 873 | 57,237 | 51,514 |
| 2000 | 7,480 | 11 679 | 57,619 | 51,810 |

| T | C_p | $H_T^f - H_{298}^f$ | S_T^c | $-(G_T^o - H_{298}^o)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 2200 | 7,577 | 13 123 | 58,336 | 52,371 |
| 2500 | 7,661 | 15 406 | 59,309 | 53,146 |
| 3000 | 7,868 | 19 285 | 60,722 | 54,294 |
| 3500 | 8,189 | 23 293 | 61,958 | 55,302 |

Примечание. $H_{298}^o - H_0^o = 1498$ кал/г·атом; $S_{298}^c = 45,243$ кал/г·атом·град.

Таблица 1.13. Термодинамические функции твердого прометия

| T | C_p | $H_T^o - H_{298}^o$ | S_T^o | $-(G_T^o - H_{298}^o)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 6,50 | 0 | 17,21 | 17,21 |
| 400 | 6,75 | 670 | 19,15 | 17,48 |
| 500 | 7,00 | 1360 | 20,69 | 17,97 |
| 600 | 7,25 | 2070 | 21,98 | 18,53 |
| 700 | 7,50 | 2810 | 23,12 | 19,11 |
| 800 | 7,75 | 3570 | 24,14 | 19,68 |
| 900 | 8,00 | 4360 | 25,07 | 20,23 |
| 1000 | 8,25 | 5170 | 25,92 | 20,75 |
| 1100 | 8,50 | 6010 | 26,72 | 21,26 |
| 1200 | 8,75 | 6870 | 27,47 | 21,75 |
| 1300 | 8,00 | 10 760 | 30,49 | 22,22 |
| 1400 | 8,00 | 11 560 | 31,08 | 22,83 |
| 1500 | 8,00 | 12 360 | 31,64 | 23,40 |
| 1600 | 8,00 | 13 160 | 32,15 | 23,93 |
| 1700 | 8,00 | 13 960 | 32,64 | 24,43 |
| 1800 | 8,00 | 14 760 | 33,09 | 24,89 |
| 1900 | 8,00 | 15 560 | 33,53 | 25,35 |
| 2000 | 8,00 | 16 360 | 33,94 | 25,76 |
| 2100 | 8,00 | 17 160 | 34,33 | 26,16 |
| 2200 | 8,00 | 17 960 | 34,70 | 26,54 |
| 2300 | 8,00 | 18 760 | 35,05 | 26,90 |
| 2400 | 8,00 | 19 560 | 35,40 | 27,25 |
| 2500 | 8,00 | 20 360 | 35,72 | 27,58 |
| 2600 | 8,00 | 21 160 | 36,04 | 27,91 |
| 2700 | 8,00 | 21 960 | 36,34 | 28,21 |
| 2800 | 8,00 | 22 760 | 36,63 | 28,61 |
| 2900 | 8,00 | 23 560 | 36,71 | 28,59 |
| 3000 | 8,00 | 24 360 | 36,98 | 28,86 |

Примечание. $S_{298}^o = 17,21$ кал/г·атом·град.

Таблица I.14. Термодинамические функции твердого самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 7,06 | 0 | 16,61 | 16,61 |
| 400 | 7,93 | 759 | 18,79 | 16,90 |
| 500 | 8,94 | 1605 | 20,68 | 17,47 |
| 600 | 9,75 | 2542 | 22,38 | 18,15 |
| 700 | 10,19 | 3544 | 23,93 | 18,85 |
| 800 | 10,52 | 4577 | 25,31 | 19,59 |
| 900 | 10,63 | 5639 | 26,56 | 20,29 |
| 1000 | 10,82 | 6710 | 27,69 | 20,98 |
| 1100 | 11,12 | 7810 | 28,73 | 21,63 |
| 1190 (α) | 11,56 | 8831 | 29,62 | 22,21 |
| 1190 (β) | 11,22 | 9575 | 30,25 | 22,21 |
| 1200 | 11,22 | 9687 | 30,35 | 22,27 |
| 1300 | 11,22 | 10 809 | 31,24 | 22,93 |
| 1345 (β) | 11,22 | 11 314 | 31,63 | 23,21 |
| 1345 (δ) | 12,00 | 13 374 | 33,16 | 23,21 |
| 1400 | 12,00 | 14 034 | 33,64 | 23,61 |
| 1500 | 12,00 | 15 234 | 34,47 | 24,31 |
| 1600 | 12,00 | 16 434 | 35,24 | 24,97 |
| 1700 | 12,00 | 17 634 | 35,97 | 25,60 |
| 1800 | 12,00 | 18 834 | 36,65 | 26,19 |
| 1900 | 12,00 | 20 034 | 37,30 | 26,76 |
| 2000 | 12,00 | 21 234 | 37,92 | 27,30 |
| 2064 (δ) | 12,00 | 22 002 | 38,30 | 27,64 |
| 2100 | 12,00 | 22 434 | 38,50 | 27,82 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1810$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 16,61$ кал/г-атом·град.

Таблица I.15. Термодинамические функции газообразного самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 7,255 | 0 | 43,722 | 43,722 |
| 400 | 7,283 | 740 | 45,857 | 44,007 |
| 500 | 7,327 | 1471 | 47,487 | 44,545 |
| 600 | 7,368 | 2205 | 48,826 | 45,151 |
| 700 | 7,396 | 2944 | 49,965 | 45,759 |
| 800 | 7,399 | 3684 | 50,953 | 46,348 |
| 900 | 7,373 | 4422 | 51,823 | 46,909 |
| 1000 | 7,318 | 5157 | 52,597 | 47,439 |
| 1100 | 7,240 | 5885 | 53,291 | 47,940 |
| 1200 | 7,143 | 6605 | 53,917 | 48,413 |
| 1300 | 7,036 | 7314 | 54,484 | 48,858 |
| 1400 | 6,922 | 8011 | 55,002 | 49,279 |
| 1500 | 6,807 | 8698 | 55,475 | 49,676 |
| 1600 | 6,695 | 9373 | 55,911 | 50,053 |
| 1700 | 6,589 | 10 037 | 56,314 | 50,409 |
| 1800 | 6,490 | 10 691 | 56,688 | 50,748 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1900 | 6,401 | 11 335 | 57,036 | 51,070 |
| 2000 | 6,323 | 11 972 | 57,362 | 51,376 |
| 2100 | 6,257 | 12 600 | 57,669 | 51,669 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1953$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 43,722$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.16. Термодинамические функции твердого европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|----------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,48 | 0 | 19,31 | 19,31 |
| 400 | 6,68 | 672 | 21,25 | 19,57 |
| 500 | — | 1364 | 22,78 | 20,06 |
| 600 | 7,24 | 2077 | 24,09 | 20,62 |
| 700 | 7,52 | 2813 | 25,22 | 21,20 |
| 800 | 7,88 | 3578 | 26,24 | 21,77 |
| 900 | 8,44 | 4394 | 27,70 | 22,32 |
| 1000 | 9,00 | 5271 | 28,13 | 22,85 |
| 1090 (s) | 9,78 | 6116 | 28,94 | 23,34 |
| 1090 (l) | 9,11 | 8318 | 30,36 | 23,34 |
| 1100 | 9,11 | 8409 | 31,05 | 23,41 |
| 1200 | 9,11 | 9320 | 31,84 | 24,08 |
| 1300 | 9,11 | 10 231 | 32,57 | 24,71 |
| 1400 | 9,11 | 11 142 | 33,24 | 25,29 |
| 1500 | 9,11 | 12 053 | 33,87 | 25,84 |
| 1600 | 9,11 | 12 964 | 34,46 | 26,36 |
| 1700 | 9,11 | 13 875 | 35,01 | 26,86 |
| 1800 | 9,11 | 14 786 | 35,53 | 27,32 |
| 1870 (b) | 9,11 | 15 424 | 35,89 | 27,64 |
| 1900 | 9,11 | 15 697 | 36,02 | 27,77 |

Примечание. $S_{298}^\circ = 19,31$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.17. Термодинамические функции газообразного европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,968 | 0 | 45,097 | 45,097 |
| 400 | 4,968 | 506 | 46,557 | 45,292 |
| 500 | 4,968 | 1003 | 47,665 | 45,660 |
| 600 | 4,968 | 1500 | 48,571 | 46,072 |
| 700 | 4,968 | 1996 | 49,337 | 46,485 |
| 800 | 4,968 | 2493 | 50,000 | 46,884 |
| 900 | 4,968 | 2990 | 50,586 | 47,263 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1000 | 4,968 | 3487 | 51,109 | 47,622 |
| 1100 | 4,968 | 3984 | 51,582 | 47,961 |
| 1200 | 4,968 | 4480 | 52,015 | 48,281 |
| 1300 | 4,969 | 4977 | 52,412 | 48,583 |
| 1400 | 4,971 | 5474 | 52,781 | 48,870 |
| 1500 | 4,976 | 5972 | 53,124 | 49,142 |
| 1600 | 4,984 | 6470 | 53,445 | 49,401 |
| 1700 | 4,997 | 6969 | 53,748 | 49,648 |
| 1800 | 5,019 | 7469 | 54,034 | 49,884 |
| 1900 | 5,051 | 7973 | 54,306 | 50,110 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 45,097$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.18. Термодинамические функции твердого гадолиния

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,86 | 0 | 16,24 | 16,24 |
| 400 | 6,73 | 753 | 18,41 | 16,53 |
| 500 | 6,75 | 1426 | 19,91 | 17,06 |
| 600 | 6,96 | 2112 | 21,18 | 17,66 |
| 700 | 7,17 | 2818 | 22,27 | 18,24 |
| 800 | 7,38 | 3545 | 23,24 | 18,81 |
| 900 | 7,56 | 4292 | 24,12 | 19,35 |
| 1000 | 7,77 | 5059 | 24,92 | 19,86 |
| 1100 | 8,00 | 5846 | 25,68 | 20,37 |
| 1200 | 8,25 | 6658 | 26,38 | 20,83 |
| 1300 | 8,52 | 7496 | 27,05 | 21,28 |
| 1400 | 8,82 | 8363 | 27,70 | 21,73 |
| 1500 | 9,14 | 9260 | 28,32 | 22,15 |
| 1533 (α) | 9,25 | 9575 | 28,52 | 22,28 |
| 1533 (β) | 6,76 | 10 500 | 29,13 | 22,28 |
| 1585 (β) | 6,76 | 10 855 | 29,35 | 22,50 |
| 1585 (δ) | 8,88 | 13 458 | 30,87 | 22,50 |
| 1600 | 8,88 | 13 391 | 30,95 | 22,58 |
| 1700 | 8,88 | 14 279 | 31,49 | 23,09 |
| 1800 | 8,88 | 15 167 | 32,00 | 23,57 |
| 1900 | 8,88 | 16 055 | 32,48 | 24,03 |
| 2000 | 8,88 | 16 943 | 32,93 | 24,46 |
| 2100 | 8,88 | 17 831 | 33,36 | 24,87 |
| 2200 | 8,88 | 18 719 | 33,78 | 25,27 |
| 2300 | 8,88 | 19 607 | 34,17 | 25,65 |
| 2400 | 8,88 | 20 495 | 34,55 | 26,01 |
| 2500 | 8,88 | 21 383 | 34,91 | 26,36 |
| 2600 | 8,88 | 22 271 | 35,26 | 26,69 |
| 2700 | 8,88 | 23 159 | 35,60 | 27,02 |
| 2800 | 8,88 | 24 047 | 35,92 | 27,33 |

| T | C_p | $H_T^\circ - \hat{H}_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|----------|-------|-----------------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2900 | 8,88 | 24 935 | 36,23 | 27,63 |
| 3000 | 8,88 | 25 823 | 36,53 | 27,92 |
| 3500 | 8,88 | 30 263 | 37,90 | 29,25 |
| 3539 (b) | 8,88 | 30 609 | 38,00 | 29,35 |
| 4000 | 8,88 | 34 703 | 39,08 | 30,41 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2172$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 16,24$ кал/г-атом·град.

Таблица I.19. Термодинамические функции газообразного гадолиния

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,584 | 0 | 46,416 | 46,416 |
| 400 | 6,552 | 668 | 48,343 | 46,673 |
| 500 | 6,431 | 1316 | 49,789 | 47,158 |
| 600 | 6,310 | 1953 | 50,952 | 47,896 |
| 700 | 6,197 | 2579 | 51,916 | 48,232 |
| 800 | 6,079 | 3193 | 52,736 | 48,745 |
| 900 | 5,973 | 3795 | 53,446 | 49,229 |
| 1000 | 5,887 | 4388 | 55,070 | 49,683 |
| 1100 | 5,827 | 4973 | 54,629 | 50,107 |
| 1200 | 5,793 | 5554 | 55,134 | 50,505 |
| 1300 | 5,788 | 6133 | 55,597 | 50,880 |
| 1400 | 5,810 | 6713 | 56,027 | 51,232 |
| 1500 | 5,856 | 7296 | 56,429 | 51,565 |
| 1600 | 5,923 | 7885 | 56,809 | 52,182 |
| 1700 | 6,008 | 8481 | 57,171 | 52,496 |
| 1800 | 6,108 | 9087 | 57,517 | 52,743 |
| 1900 | 6,218 | 9703 | 57,850 | 52,743 |
| 2000 | 6,337 | 10 331 | 58,172 | 53,007 |
| 2100 | 6,460 | 10 970 | 58,484 | 53,260 |
| 2200 | 6,587 | 11 623 | 58,787 | 53,504 |
| 2300 | 6,715 | 12 288 | 59,083 | 53,741 |
| 2400 | 6,842 | 12 966 | 59,371 | 53,969 |
| 2500 | 6,967 | 13 656 | 59,653 | 54,191 |
| 2600 | 7,090 | 14 359 | 59,929 | 54,406 |
| 2700 | 7,210 | 15 074 | 60,199 | 54,616 |
| 2800 | 7,326 | 15 801 | 60,463 | 54,820 |
| 2900 | 7,439 | 16 539 | 60,722 | 55,019 |
| 3000 | 7,548 | 17 289 | 60,976 | 55,213 |
| 3500 | 8,038 | 21 189 | 62,267 | 56,124 |
| 4000 | 8,452 | 25 314 | 63,279 | 56,950 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1825$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 46,416$ кал/г-атом·град.

Таблица I.20. Термодинамические функции твердого тербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|--------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,91 | 0 | 17,52 | 17,52 |
| 400 | 6,82 | 698 | 19,53 | 17,79 |
| 500 | 6,76 | 1378 | 21,04 | 18,29 |
| 600 | 7,16 | 2074 | 22,31 | 18,86 |
| 700 | 7,51 | 2807 | 23,44 | 19,43 |
| 800 | 7,84 | 3574 | 24,47 | 20,00 |
| 900 | 8,20 | 4375 | 25,41 | 20,55 |
| 1000 | 8,58 | 5215 | 26,29 | 21,08 |
| 1100 | 8,96 | 6090 | 27,13 | 21,59 |
| 1200 | 9,37 | 7004 | 27,92 | 22,09 |
| 1300 | 9,83 | 7963 | 28,69 | 22,57 |
| 1400 | 10,33 | 8970 | 29,44 | 23,03 |
| 1500 | 10,85 | 10 028 | 30,17 | 23,48 |
| 1560 (α) | 11,18 | 10 692 | 30,60 | 23,75 |
| 1560 (β) | 6,63 | 11 892 | 31,37 | 23,75 |
| 1600 | 6,63 | 12 157 | 31,54 | 23,94 |
| 1630 (β) | 6,63 | 12 357 | 31,66 | 24,08 |
| 1630 (λ) | 11,11 | 14 937 | 33,25 | 24,08 |
| 1700 | 11,11 | 15 717 | 33,72 | 24,48 |
| 1800 | 11,11 | 16 327 | 34,34 | 25,01 |
| 1900 | 11,11 | 17 938 | 34,96 | 25,52 |
| 2000 | 11,11 | 19 049 | 35,53 | 26,00 |
| 2200 | 11,11 | 21 271 | 36,59 | 26,92 |
| 2400 | 11,11 | 23 493 | 37,55 | 27,77 |
| 2600 | 11,11 | 25 715 | 38,44 | 28,55 |
| 2800 | 14,11 | 27 937 | 39,27 | 29,29 |
| 3000 | 11,11 | 30 159 | 40,03 | 29,98 |
| 3200 | 11,11 | 32 381 | 40,75 | 30,63 |
| 3400 | 11,11 | 34 603 | 41,42 | 31,25 |
| 3496 (b) | 11,11 | 35 670 | 41,73 | 31,53 |
| 3500 | 11,11 | 35 714 | 41,74 | 31,53 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2253$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 17,52$ кал/г-атом·град.

Таблица I.21. Термодинамические функции газообразного тербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 5,895 | 0 | 48,552 | 48,552 |
| 400 | 5,790 | 594 | 50,267 | 48,781 |
| 500 | 5,758 | 1171 | 51,555 | 49,212 |
| 600 | 5,781 | 1748 | 52,606 | 49,693 |
| 700 | 5,845 | 2329 | 53,471 | 50,174 |
| 800 | 5,936 | 2918 | 54,288 | 50,640 |
| 900 | 6,046 | 3517 | 54,993 | 51,085 |
| 1000 | 6,164 | 4127 | 55,636 | 51,509 |
| 1100 | 6,287 | 4750 | 56,229 | 51,911 |

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 1200 | 6,408 | 5384 | 56,782 | 52,294 |
| 1300 | 6,525 | 6031 | 57,299 | 52,659 |
| 1400 | 6,637 | 6689 | 57,787 | 53,008 |
| 1500 | 6,740 | 7358 | 58,248 | 53,342 |
| 1600 | 6,835 | 8037 | 58,686 | 53,663 |
| 1700 | 6,920 | 8725 | 59,103 | 53,971 |
| 1800 | 6,997 | 9421 | 59,502 | 54,267 |
| 1900 | 7,064 | 10 124 | 59,881 | 54,552 |
| 2000 | 7,123 | 10 833 | 60,245 | 54,826 |
| 2200 | 7,218 | 12 268 | 60,929 | 55,352 |
| 2400 | 7,289 | 13 719 | 61,560 | 55,843 |
| 2600 | 7,343 | 15 182 | 62,145 | 56,306 |
| 2800 | 7,389 | 16 655 | 62,691 | 56,742 |
| 3000 | 7,433 | 18 137 | 63,203 | 57,156 |
| 3200 | 7,479 | 19 629 | 63,684 | 57,549 |
| 3400 | 7,533 | 21 130 | 64,139 | 57,924 |
| 3500 | 7,563 | 21 884 | 64,358 | 58,104 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 1779$ кал/г-атом; $S_{298}^c = 48,552$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.22. Термодинамические функции твердого диспрозия

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|-------------------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 6,72 | 0 | 17,90 | 17,90 |
| 400 | 6,71 | 684 | 19,87 | 18,16 |
| 500 | 6,73 | 1356 | 21,37 | 18,66 |
| 600 | 6,79 | 2031 | 22,60 | 19,22 |
| 700 | 6,90 | 2714 | 23,66 | 19,78 |
| 800 | 7,07 | 3413 | 24,59 | 20,32 |
| 900 | 7,30 | 4131 | 25,14 | 20,84 |
| 1000 | 7,59 | 4875 | 26,22 | 21,34 |
| 1100 | 8,00 | 5653 | 26,96 | 21,82 |
| 1200 | 8,55 | 6480 | 27,68 | 22,28 |
| 1300 | 9,18 | 7366 | 28,39 | 22,72 |
| 1400 | 9,87 | 8317 | 29,09 | 23,15 |
| 1500 | 10,66 | 9343 | 29,80 | 23,57 |
| 1600 | 11,50 | 10 450 | 30,51 | 23,98 |
| 1657 (α) | 11,99 | 11 119 | 30,93 | 24,22 |
| 1657 (β) | 6,70 | 12 114 | 31,53 | 24,22 |
| 1682 (β) | 6,70 | 12 281 | 31,63 | 24,32 |
| 1682 (δ) | 11,93 | 14 924 | 33,20 | 24,32 |
| 1700 | 11,93 | 15 138 | 33,32 | 24,42 |
| 1800 | 11,93 | 16 331 | 34,01 | 24,93 |
| 1900 | 11,93 | 17 524 | 34,65 | 25,43 |
| 2000 | 11,93 | 18 717 | 35,26 | 25,90 |
| 2200 | 11,93 | 21 103 | 36,40 | 26,81 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{28}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|----------|-------|----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2400 | 11,93 | 23 489 | 37,44 | 27,65 |
| 2500 | 11,93 | 24 682 | 37,93 | 28,05 |
| 2700 | 11,93 | 27 068 | 38,84 | 28,82 |
| 2800 | 11,93 | 28 261 | 39,28 | 29,18 |
| 2835 (b) | 11,93 | 28 679 | 39,43 | 29,31 |
| 2900 | 11,93 | 29 454 | 39,70 | 29,54 |
| 3000 | 11,93 | 30 647 | 40,10 | 29,88 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2119$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 17,90$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.23. Термодинамические функции газообразного диспрозия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,968 | 0 | 46,794 | 46,794 |
| 400 | 4,968 | 506 | 48,254 | 46,989 |
| 500 | 4,976 | 1003 | 49,363 | 47,357 |
| 600 | 4,976 | 1500 | 50,269 | 47,768 |
| 700 | 4,992 | 1998 | 51,037 | 48,183 |
| 800 | 5,024 | 2499 | 51,706 | 48,582 |
| 900 | 5,070 | 3004 | 52,300 | 48,963 |
| 1000 | 5,131 | 3514 | 52,837 | 49,324 |
| 1100 | 5,204 | 4030 | 53,330 | 49,661 |
| 1200 | 5,285 | 4555 | 53,786 | 49,991 |
| 1300 | 5,373 | 5088 | 54,212 | 50,299 |
| 1400 | 5,463 | 5629 | 54,614 | 50,593 |
| 1500 | 5,555 | 6180 | 54,904 | 50,874 |
| 1600 | 5,646 | 6740 | 55,355 | 51,143 |
| 1700 | 5,736 | 7309 | 55,700 | 51,401 |
| 1800 | 5,822 | 7887 | 56,031 | 51,649 |
| 1900 | 5,904 | 8474 | 56,348 | 51,888 |
| 2000 | 5,982 | 9068 | 56,652 | 52,119 |
| 2200 | 6,122 | 10 279 | 57,229 | 52,558 |
| 2400 | 6,240 | 11 515 | 57,731 | 52,970 |
| 2500 | 6,291 | 12 142 | 58,023 | 53,167 |
| 2700 | 6,375 | 13 409 | 58,510 | 53,545 |
| 2800 | 6,410 | 14 048 | 58,743 | 53,726 |
| 2900 | 6,439 | 14 690 | 58,968 | 53,903 |
| 3000 | 6,463 | 15 336 | 59,187 | 54,076 |

Примечание. $H_{2,8}^\circ - H_0^\circ = 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 46,794$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.24. Термодинамические функции твердого гольмия

| T | C_V | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|-------------------|-------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 6,49 | 0 | 17,93 | 17,93 |
| 400 | 6,65 | 670 | 19,86 | 18,10 |
| 500 | 6,74 | 1340 | 21,36 | 18,68 |
| 600 | 6,76 | 2016 | 22,59 | 19,23 |
| 700 | 6,80 | 2691 | 23,63 | 19,79 |
| 800 | 6,95 | 3378 | 24,55 | 20,33 |
| 900 | 7,24 | 4089 | 25,39 | 20,84 |
| 1000 | 7,61 | 4832 | 26,17 | 21,34 |
| 1100 | 8,07 | 5615 | 26,91 | 21,81 |
| 1200 | 8,58 | 6447 | 27,64 | 22,26 |
| 1300 | 9,20 | 7336 | 28,35 | 22,71 |
| 1400 | 9,89 | 8291 | 29,06 | 23,13 |
| 1500 | 10,69 | 9319 | 29,77 | 23,55 |
| 1600 | 11,54 | 10 429 | 30,48 | 23,96 |
| 1700 | 12,45 | 11 628 | 31,21 | 24,37 |
| 1701 (α) | 12,46 | 11 641 | 31,21 | 24,37 |
| 1701 (β) | 6,70 | 12 762 | 31,87 | 24,37 |
| 1743 (β) | 6,70 | 13 043 | 32,04 | 24,55 |
| 1743 (δ) | 10,50 | 15 954 | 33,71 | 24,55 |
| 1800 | 10,50 | 16 553 | 34,05 | 24,85 |
| 1900 | 10,50 | 17 803 | 34,61 | 25,35 |
| 2000 | 10,50 | 18 653 | 35,15 | 25,82 |
| 2200 | 10,50 | 20 753 | 36,15 | 26,72 |
| 2400 | 10,50 | 22 853 | 37,07 | 27,54 |
| 2600 | 10,50 | 24 953 | 37,91 | 28,31 |
| 2800 | 10,50 | 27 053 | 38,68 | 29,02 |
| 2968 (b) | 10,50 | 28 817 | 39,30 | 29,59 |
| 3000 | 10,50 | 29 153 | 39,41 | 29,69 |

Примечание. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1911$ кал/г-атом; $S_{298}^{\circ} = 17,93$ кал/г-атом·град

Таблица 1.25. Термодинамические функции газообразного гольмия

| T | C_p | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|-------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 4,968 | 0 | 46,718 | 46,718 |
| 400 | 4,968 | 506 | 48,178 | 46,913 |
| 500 | 4,968 | 1003 | 49,287 | 47,281 |
| 600 | 4,969 | 1500 | 50,192 | 47,693 |
| 700 | 4,971 | 1997 | 50,958 | 48,106 |
| 800 | 4,978 | 2494 | 51,623 | 48,505 |
| 900 | 4,991 | 2992 | 53,209 | 48,585 |
| 1000 | 5,012 | 3492 | 52,736 | 49,204 |
| 1100 | 5,042 | 3995 | 53,215 | 49,564 |
| 1200 | 5,083 | 4501 | 53,656 | 49,905 |
| 1300 | 5,132 | 5012 | 54,064 | 50,200 |
| 1400 | 5,188 | 5523 | 54,447 | 50,499 |

| T | C_T | $H_T^{\circ} - H_{29}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|-------|--------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 1500 | 5,251 | 6050 | 54,807 | 50,774 |
| 1600 | 5,320 | 6578 | 55,148 | 51,037 |
| 1700 | 5,392 | 7114 | 55,473 | 51,288 |
| 1800 | 5,466 | 7857 | 55,781 | 51,529 |
| 1900 | 5,541 | 8207 | 56,080 | 51,761 |
| 2000 | 5,616 | 8765 | 56,361 | 51,984 |
| 2200 | 5,763 | 9903 | 56,909 | 52,408 |
| 2400 | 5,900 | 11 069 | 57,416 | 52,804 |
| 2600 | 6,023 | 12 262 | 57,893 | 53,177 |
| 2800 | 6,128 | 13 472 | 58,394 | 53,530 |
| 3000 | 6,206 | 14 712 | 58,780 | 53,868 |

Примечание. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^{\circ} = 46,71$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.26. Термодинамические функции твердого эрбия

| T | C_p | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|----------|-------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 6,71 | 0 | 17,49 | 17,49 |
| 400 | 6,79 | 688 | 19,48 | 17,76 |
| 500 | 6,87 | 1371 | 21,00 | 18,26 |
| 600 | 6,97 | 2063 | 22,26 | 18,82 |
| 700 | 7,11 | 2767 | 23,35 | 19,39 |
| 800 | 7,27 | 3485 | 24,30 | 19,94 |
| 900 | 7,46 | 4221 | 25,17 | 20,48 |
| 1000 | 7,67 | 4977 | 25,97 | 20,99 |
| 1100 | 7,91 | 5756 | 26,71 | 21,48 |
| 1200 | 8,18 | 6560 | 27,41 | 21,94 |
| 1300 | 8,47 | 7392 | 28,08 | 22,39 |
| 1400 | 8,79 | 8256 | 28,72 | 22,82 |
| 1500 | 9,14 | 9152 | 29,33 | 23,23 |
| 1600 | 9,52 | 10 085 | 29,94 | 23,64 |
| 1700 | 9,92 | 11 056 | 30,53 | 24,03 |
| 1795 (s) | 10,33 | 12 017 | 31,08 | 24,39 |
| 1795 (l) | 9,25 | 16 774 | 33,73 | 24,39 |
| 1800 | 9,25 | 16 820 | 33,75 | 24,41 |
| 1900 | 9,25 | 17 746 | 34,25 | 24,91 |
| 2000 | 9,25 | 18 671 | 34,73 | 25,39 |
| 2200 | 9,25 | 20 521 | 35,61 | 26,28 |
| 2400 | 9,25 | 22 371 | 36,41 | 27,09 |
| 2600 | 9,25 | 24 221 | 37,15 | 27,33 |
| 2800 | 9,25 | 26 071 | 37,84 | 28,52 |
| 3000 | 9,25 | 27 921 | 38,48 | 29,17 |
| 3136 (b) | 9,25 | 29 179 | 38,89 | 29,58 |
| 3200 | 9,25 | 29 771 | 39,08 | 29,77 |

Примечание. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1767$ кал/г-атом; $S_{298}^{\circ} = 17,49$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.27. Термодинамические функции газообразного эрбия

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 4,968 | 0 | 46,347 | 46,347 |
| 400 | 4,968 | 506 | 47,807 | 46,542 |
| 500 | 4,968 | 1003 | 48,916 | 46,910 |
| 600 | 4,969 | 1500 | 49,822 | 47,322 |
| 700 | 4,973 | 1997 | 50,588 | 47,735 |
| 800 | 4,982 | 2494 | 51,252 | 48,134 |
| 900 | 4,999 | 2993 | 51,840 | 48,514 |
| 1000 | 5,027 | 3495 | 52,368 | 48,874 |
| 1100 | 5,066 | 3999 | 52,849 | 49,213 |
| 1200 | 5,116 | 4508 | 53,292 | 49,535 |
| 1300 | 5,176 | 5023 | 53,722 | 49,840 |
| 1400 | 5,245 | 5544 | 54,090 | 50,130 |
| 1500 | 5,321 | 6072 | 54,454 | 50,406 |
| 1600 | 5,402 | 6508 | 54,800 | 50,670 |
| 1700 | 5,487 | 7152 | 55,130 | 50,923 |
| 1800 | 5,574 | 7705 | 55,446 | 51,165 |
| 1900 | 5,661 | 8267 | 55,750 | 51,399 |
| 2000 | 5,748 | 8837 | 56,042 | 51,624 |
| 2200 | 5,916 | 10 004 | 56,598 | 52,051 |
| 2400 | 6,072 | 11 203 | 57,120 | 52,452 |
| 2600 | 6,212 | 12 432 | 57,611 | 52,830 |
| 2800 | 6,334 | 13 636 | 58,076 | 53,188 |
| 3000 | 6,438 | 14 964 | 58,517 | 53,529 |
| 3200 | 6,525 | 16 260 | 58,905 | 53,854 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^c = 46,347$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.28. Термодинамические функции твердого туля

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 6,46 | 0 | 17,69 | 17,69 |
| 400 | 6,49 | 660 | 19,59 | 17,94 |
| 500 | 6,51 | 1310 | 21,04 | 18,42 |
| 600 | 6,59 | 1963 | 22,23 | 18,96 |
| 700 | 6,76 | 2629 | 23,26 | 19,50 |
| 800 | 7,08 | 3321 | 24,18 | 20,03 |
| 900 | 7,33 | 4041 | 25,03 | 20,54 |
| 1000 | 7,52 | 4786 | 25,82 | 21,03 |
| 1100 | 7,71 | 5548 | 26,54 | 21,50 |
| 1200 | 7,89 | 6328 | 27,22 | 21,94 |
| 1300 | 8,08 | 7126 | 27,86 | 22,38 |
| 1400 | 8,25 | 7942 | 28,47 | 22,79 |
| 1500 | 8,43 | 8776 | 29,04 | 23,19 |
| 1600 | 8,60 | 9628 | 29,59 | 23,57 |
| 1700 | 8,77 | 10 497 | 30,12 | 23,94 |
| 1800 | 8,93 | 11 382 | 30,62 | 24,30 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|----------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1818 (s) | 8,96 | 11 543 | 30,71 | 24,36 |
| 1818 (l) | 9,89 | 15 568 | 32,93 | 24,36 |
| 1900 | 9,89 | 16 379 | 33,36 | 24,74 |
| 2000 | 9,89 | 17 368 | 33,87 | 25,18 |
| 2100 | 9,89 | 18 357 | 34,35 | 25,61 |
| 2200 | 9,89 | 19 346 | 34,81 | 26,01 |
| 2200 (b) | 9,89 | 19 544 | 34,90 | 26,10 |
| 2300 | 9,89 | 20 335 | 35,25 | 26,40 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1768$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 17,69$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.29. Термодинамические функции газообразного тулия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,968 | 0 | 45,412 | 45,412 |
| 400 | 4,968 | 506 | 46,872 | 45,607 |
| 500 | 4,968 | 1002 | 47,981 | 45,975 |
| 600 | 4,968 | 1500 | 48,886 | 46,387 |
| 700 | 4,968 | 1997 | 49,652 | 46,800 |
| 800 | 4,968 | 2493 | 50,315 | 47,199 |
| 900 | 4,968 | 2990 | 50,901 | 47,579 |
| 1000 | 4,969 | 3487 | 51,424 | 47,937 |
| 1100 | 4,970 | 3984 | 51,898 | 48,276 |
| 1200 | 4,972 | 4481 | 52,330 | 48,596 |
| 1300 | 4,977 | 4948 | 52,728 | 48,899 |
| 1400 | 4,983 | 5476 | 53,097 | 49,186 |
| 1500 | 4,991 | 5975 | 53,441 | 49,458 |
| 1600 | 5,003 | 6475 | 53,764 | 49,718 |
| 1700 | 5,018 | 6976 | 54,068 | 49,965 |
| 1800 | 5,036 | 7478 | 54,355 | 50,201 |
| 1900 | 5,060 | 7983 | 54,628 | 50,427 |
| 2000 | 5,083 | 8490 | 54,888 | 50,643 |
| 2100 | 5,113 | 9000 | 55,137 | 50,851 |
| 2200 | 5,146 | 9513 | 55,375 | 51,051 |
| 2300 | 5,184 | 10 029 | 55,605 | 51,245 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 45,412$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.30. Термодинамические функции твердого иттербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,39 | 0 | 14,30 | 14,30 |
| 400 | 6,60 | 659 | 16,20 | 14,55 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 500 | 7,41 | 1352 | 17,75 | 15,05 |
| 553 | 7,41 | 1768 | 18,54 | 15,34 |
| 600 | 7,13 | 2102 | 19,12 | 15,62 |
| 700 | 7,25 | 2820 | 20,23 | 16,20 |
| 800 | 7,37 | 3551 | 21,20 | 16,76 |
| 900 | 7,50 | 4295 | 22,08 | 17,31 |
| 1000 | 7,64 | 5051 | 22,87 | 17,82 |
| 1033 (α) | 7,66 | 5305 | 23,12 | 17,99 |
| 1033 (β) | 8,63 | 5723 | 23,53 | 17,99 |
| 1097 (β) | 8,63 | 6276 | 24,05 | 18,33 |
| 1097 (l) | 8,79 | 8106 | 25,72 | 18,33 |
| 1100 | 8,79 | 8131 | 25,74 | 18,35 |
| 1200 | 8,79 | 9010 | 26,50 | 18,99 |
| 1300 | 8,79 | 9889 | 27,21 | 19,60 |
| 1400 | 8,79 | 10 768 | 27,86 | 20,17 |
| 1467 (b) | 8,79 | 11 357 | 28,27 | 20,53 |
| 1500 | 8,79 | 11 647 | 28,47 | 20,71 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1604$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 14,30$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.31. Термодинамические функции газообразного иттербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,968 | 0 | 41,352 | 41,352 |
| 400 | 4,968 | 506 | 42,812 | 41,547 |
| 500 | 4,968 | 1003 | 43,920 | 41,915 |
| 553 | 4,968 | 1266 | 44,421 | 42,132 |
| 600 | 4,968 | 1500 | 44,826 | 42,327 |
| 700 | 4,968 | 1996 | 45,592 | 42,740 |
| 800 | 4,968 | 2493 | 46,255 | 43,139 |
| 900 | 4,968 | 2990 | 46,840 | 43,518 |
| 1000 | 4,968 | 3487 | 47,364 | 43,877 |
| 1100 | 4,968 | 3984 | 47,837 | 44,216 |
| 1200 | 4,968 | 4480 | 48,269 | 44,536 |
| 1300 | 4,968 | 4977 | 48,700 | 44,836 |
| 1400 | 4,968 | 5474 | 49,035 | 45,125 |
| 1500 | 4,968 | 5971 | 49,378 | 45,397 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1481$ кал/г-атом. $S_{298}^\circ = 41,352$ кал/г-атом·град.

Таблица 1.32. Термодинамические функции твердого литеция

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|----------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,40 | 0 | 12,18 | 12,18 |
| 400 | 6,42 | 653 | 14,06 | 12,43 |
| 500 | 6,46 | 1297 | 15,50 | 12,91 |
| 600 | 6,50 | 1945 | 16,68 | 13,44 |
| 700 | 6,61 | 2589 | 17,69 | 13,99 |
| 800 | 6,79 | 3269 | 18,59 | 14,50 |
| 900 | 7,00 | 3958 | 19,40 | 15,00 |
| 1000 | 7,24 | 4670 | 20,15 | 15,48 |
| 1100 | 7,53 | 5408 | 20,85 | 15,93 |
| 1200 | 7,85 | 6176 | 21,52 | 16,37 |
| 1300 | 8,22 | 6980 | 22,16 | 16,79 |
| 1400 | 8,64 | 7822 | 22,79 | 17,20 |
| 1500 | 9,09 | 8707 | 23,40 | 17,59 |
| 1600 | 9,58 | 9640 | 24,00 | 17,97 |
| 1700 | 10,11 | 10 623 | 24,59 | 18,34 |
| 1800 | 10,68 | 11 663 | 25,19 | 18,71 |
| 1900 | 11,25 | 12 761 | 25,78 | 19,07 |
| 1936 (s) | 11,45 | 13 169 | 25,99 | 19,19 |
| 1936 (l) | 11,45 | 17 626 | 28,29 | 19,19 |
| 2000 | 11,45 | 18 355 | 28,67 | 19,49 |
| 2200 | 11,45 | 20 645 | 29,76 | 20,37 |
| 2400 | 11,45 | 22 935 | 30,75 | 21,20 |
| 2600 | 11,45 | 25 225 | 31,67 | 21,97 |
| 2800 | 11,45 | 27 545 | 32,52 | 22,69 |
| 3000 | 11,45 | 29 805 | 33,31 | 23,37 |
| 3200 | 11,45 | 32 095 | 34,05 | 24,02 |
| 3400 | 11,45 | 34 385 | 34,74 | 24,63 |
| 3600 | 11,45 | 36 675 | 35,40 | 25,21 |
| 3669 (b) | 11,45 | 37 465 | 35,62 | 25,41 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1527$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 12,18$ кал/г-атом-град.

Таблица 1.33. Термодинамические функции газообразного литеция

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,986 | 0 | 44,142 | 44,142 |
| 400 | 5,085 | 512 | 45,618 | 44,338 |
| 500 | 5,282 | 1030 | 46,772 | 44,713 |
| 600 | 5,530 | 1570 | 47,757 | 45,140 |
| 700 | 5,773 | 2136 | 48,628 | 45,577 |
| 800 | 5,977 | 2723 | 49,413 | 46,009 |
| 900 | 6,129 | 3329 | 50,126 | 46,427 |
| 1000 | 6,251 | 3948 | 50,778 | 46,830 |
| 1100 | 6,292 | 4574 | 51,375 | 47,216 |
| 1200 | 6,320 | 5205 | 51,924 | 47,586 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1300 | 6,325 | 5837 | 52,430 | 47,940 |
| 1400 | 6,314 | 6469 | 52,898 | 48,277 |
| 1500 | 6,294 | 7100 | 53,333 | 48,600 |
| 1600 | 6,268 | 7728 | 53,738 | 48,909 |
| 1700 | 6,239 | 8353 | 54,118 | 49,204 |
| 1800 | 6,209 | 8976 | 54,473 | 49,487 |
| 1900 | 6,179 | 9595 | 54,808 | 49,758 |
| 2000 | 6,150 | 10 211 | 55 124 | 50,019 |
| 2200 | 6,096 | 11 436 | 55,708 | 50,510 |
| 2400 | 6,055 | 12 651 | 56,237 | 50,965 |
| 2600 | 6,024 | 13 859 | 56,720 | 51,390 |
| 2800 | 6,009 | 15 062 | 57,166 | 51,787 |
| 3000 | 6,010 | 16 263 | 57,580 | 52,159 |
| 3700 | 6,185 | 20 515 | 58,854 | 53,309 |

Примечание $H_{298}^\circ - H_0 = 1482$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 44,142$ кал/г-атом-град.

3. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, Ф. А. Кузнецов и др. — М.: Металлургия, 1975. — Т. 7 296 с.
4. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов галогенидов, карбидов и нитридов. — М.: Металлургия, 1965. — 240 с.
5. Haberman C. E., Daane A. H. Vapor pressure of the rare-earth metals. — J Chem Phys., 1964, 41 N 9, p. 2818—2827.
6. Свойства и применение редкоземельных металлов / Е. М. Савицкий. — М.: Изд-во иностр. лит., 1965. — 95 с.
7. Гинейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. — М.: Мир, 1965. — 427 с.
8. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic properties of the elements. — Washington: Amer. chem. soc., 1956. — 234 p.
9. Физико-химические свойства элементов / Г. В. Самсонов. — Киев: Наук. думка, 1965. — 807 с.
10. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Науменко О. П. Физико-химические свойства редкоземельных металлов, скандия и иттрия. — Укр физ журн., 1963, 79 № 2, с. 263—293
11. Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. Иттрий. — М.: Наука, 1967. — 160 с.
12. Gingerich K. Q., Finkbeiner H. C. Dissociation energy of diatomic cerium and predicted of gaseous intermetallic compounds. — J. Chem. Phys., 1971, 54, N 6, p. 2621—2626
13. Pupp C., Gingerich K. Q. Mass-spectrometric determination of the heats of atomization of NdO, NdBO, NdVO, and upper values for the dissociation energies of NdAg and NdAg. — J. Chem. Phys., 1971, 54, N 8, p. 3380—3384.
14. Ackerman R. J., Rach E. G. Vapor pressures of scandium, yttrium and lanthanum — J Chem Phys.. 1962, 38 N 2, p. 448—452.
15. Verhaegen G., Smoes S., Drowart J. Mass-spectrometric determination of the dissociation energy of the molecules Sc₂, Y₂, La₂, YLa. — J. Chem. Phys.. 1964 40, N 1., p. 239—241
16. White D., Walsh P. N., Goidstein H. N., Dever D. F. Rare-earth: A mass-spectrometric determination of the heats of sublimation (or vaporization) of neodymium, praseodymium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium and lutetium — J. Phys. Chem., 1961, 65, N 8, p. 1404—1409.
17. Trulson O. C., Hudson D. E., Spedding F. H. Cohesive energies of europium, gadolinium, holmium and erbium. — J. Chem. Phys., 1961, 35, N 3, p. 1018.
18. Новикова И. И., Мардыкин И. П. Теплоемкость иттрия и гадолиния при высоких температурах. — Атом энергия, 1974, 37, № 4, с. 348—349.
19. Федицкий Г. М., Шмыков А. А. Давление пар некоторых редкоземельных металлов. — Изв вузов: Сер Цвет. металлургия, 1973, № 4, с. 109—114
20. Самсонов Г. В. Электронное строение и свойства лантаноидов. — Укр хим журн., 1970, 38, № 3, с. 227—233.
21. Термические константы веществ: в 10-ти т. — М.: ВИНТИ, 1978. — Т. 8. 536 с.

Редкоземельные металлы образуют с бором дибориды, тетрабориды, гексабориды, додекабориды и бориды состава L_nB_{100} . В настоящее время известны способы получения и кристаллическая структура практически всех соединений. Наиболее тугоплавкими и химически устойчивыми соединениями в системах $L_n - B$ являются гексабориды. Относительная легкость их получения и ряд специфических свойств обусловили повышенный интерес к этим соединениям. В отечественной и зарубежной литературе имеются обширные сведения о физических свойствах гексаборидов редкоземельных металлов в основном цериевой подгруппы при низких и комнатных температурах. Сведения о термодинамических характеристиках гексаборидов крайне ограничены, а о других боридов редкоземельных металлов практически отсутствуют [1—5].

БОРИДЫ СКАНДИЯ

Конденсированное состояние

Диборид скандия (ScB_2). Молекулярный вес 66,578.

Структура. Диборид скандия имеет гексагональную решетку типа AlB_2 с периодами $a = 3,146$ и $c = 3,517$ Å [5]. Температура плавления 2523 К [1].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость диборида скандия в температурном интервале 1,3—10 К описывается уравнением [6]:

$$C_p = 9,2 \cdot 10^{-3} T + 4,916 \cdot 10^{-5} T^3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Характеристики реакций. Энтальпия образования диборида скандия, по оценке [15], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -63\,300$ кал/моль. Энтальпия атомизации, рассчитанная на основании этой величины, $\Delta H_{at,298}^\circ = 426\,800$ кал/моль.

Идеальный газ

Диборид скандия (ScB_2). Молекулярный вес 66,578.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразных молекул диборида скандия оценена в работе [26] — $D_0 = 205\,242 \pm 25\,000$ кал/моль.

БОРИДЫ ИТТРИЯ

Конденсированное состояние

Гексаборид иттрия (YB_6). Молекулярный вес 153,771.

Структура. Гексаборид иттрия кристаллизуется в кубическую структуру типа SaB_6 с периодом решетки $a = 4,093 \text{ \AA}$ [5]. Температура плавления 2873 К [7].

Характеристики реакций. Энтальпия образования гексаборида иттрия по оценке составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -24\,000 \text{ кал/моль}$ [8].

Идеальный газ

Диборид иттрия (YB_2). Молекулярный вес 110,527.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразных молекул диборида иттрия оценена сравнительным методом в работе [26] — $D_0^\circ = 214\,466 \pm 2500 \text{ кал/моль}$.

БОРИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Гексаборид лантана (LaB_6). Молекулярный вес 203,776.

Структура. LaB_6 кристаллизуется в кубическую структуру типа SaB_6 с периодом решетки $a = 4,156 \text{ \AA}$ [5]. Гексаборид лантана обладает областью гомогенности, которая простирается от 85,8 до 86,2 ат.% бора [9]. При исследовании диаграммы состояния $La-B$ [28] установлено, что область гомогенности гексаборида лантана расширяется с ростом температуры до состава $LaB_{6,75}$ при 2300 К и затем сужается. Температура плавления 2803 К [2, 3], 2990 К [29]. Температура кипения, по оценке [4], равна 3400 К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость гексаборида лантана в температурном интервале 2—12 К описывается уравнением [10]

$$C_p = 26,70 \cdot 10^{-3} T - 0,58 \cdot 10^{-3} T^3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

В работе [11] определена теплоемкость гексаборида лантана в области температур 25—298 К и рассчитаны энтальпия и энтропия, при этом $C_{p,298} = 23,12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. По данным работы [12], теплоемкость в температурном интервале 518—1483 К описывается уравнением

$$C_p = 21,73 + 2,04 \cdot 10^{-2} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град,}$$

а температурная зависимость теплоемкости, полученная дифференцированием уравнения, описывающего изменение энтальпии гексаборида в диапазоне 1000—2200 К, имеет вид [13]

$$C_p = 23,88 + 15,73 \cdot 10^{-3} T + 0,9727 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Используя данные работы [11] и результаты измерения энтальпии в температурном интервале 1300—2300 К, отличающиеся от таковых работы [13] на 2%, в [14] табулирована теплоемкость гексаборида лантана в диапазоне 298—2500 К. Значения теплоемкости, табулированные в работе [28], на 3—5% превышают данные [14].

Энтальпия. Стандартная энтальпия гексаборида лантана $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3331$ кал/моль [11]. В температурном интервале 1000—2200 К энтальпия описывается уравнением [13]

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 23,88T + 786,56 \cdot 10^{-5}T^2 - 97,27 \cdot 10^2T^{-1} - 7408 \text{ кал/моль,}$$

а в температурном интервале 1340—2400 К

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 26,3T + 67,367 \cdot 10^{-4}T^2 - 9018 \text{ кал/моль [14].}$$

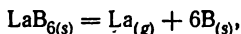
Величины энтальпии гексаборида лантана, определенные в работах [13, 14, 28], различаются в среднем на 5%.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 19,88$ кал/моль \times град [11]. В температурном интервале 1000—2200 К энтропия описывается уравнением [13]

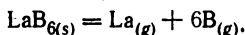
$$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ} = 23,88 \ln T + 15,73 \cdot 10^{-3}T - 0,4864 \cdot 10^5T^{-2} - 139,77$$

кал/моль \cdot град. В работе [14] энтропия гексаборида лантана табулирована в температурном интервале 298—2500 К. Значения энтропии, табулированные в работе [28], на 3—5% превышают данные [14].

Состав пара. Гексаборид лантана исследовали масс-спектрометрическим методом [14, 17, 19]. В работе [19] на основании анализа спектра масс и потенциалов появления ионов La^+ и B^+ сделан вывод, что в температурном интервале 1273—2073 К гексаборид лантана испаряется в виде молекул LaB_6 , которые диссоциируют под действием ионизирующих электронов. В работе [14] установлено, что гексаборид лантана диссоциирует при температурах 2100—2300 К по реакции



в то время как в работе [17] в интервале 2220—2320 К установлено, что гексаборид лантана испаряется конгруэнтно по реакции



В работе [14] установлено, что при 2300 К отношение концентрации атомов бора и лантана составляет 4 : 1.

Парциальное давление атомов лантана над гексаборидом в температурном интервале 2100—2300 К описывается уравнением [14]

$$\lg P = (8,539 \pm 0,003) - (29\,390 \pm 500)/T.$$

В работе [18] испарение гексаборида лантана исследовано в температурном интервале 1773—2773 К, при 1800 К давление паров составляет $2 \cdot 10^{-7}$ атм.

Характеристики реакций. Энтальпия и энтропия испарения атомов лантана из гексаборида составляют $\Delta H_{2173}^{\circ} = 134\,300 \pm 2800$ кал/моль и $\Delta S_{2173}^{\circ} = 39,9$ кал/моль \cdot град соответственно, а $\Delta H_{298}^{\circ} = 133\,700$ кал/моль по II закону и $\Delta H_{298}^{\circ} = 127\,900$ кал/моль по III закону [14].

Рассчитанная из этих данных энтальпия образования гексаборида лантана составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -28\,000 \pm 5000$ кал/моль. В работе [17] приве-

дено значение энтальпии атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 854\,500 \pm 37\,000$ кал/моль, использование которого для расчета энтальпии образования приводит к положительной величине порядка 70 000 кал/моль, что находится в противоречии с известными данными для аналогичных соединений.

Термодинамические функции гексаборида лантана в интервале 25—298 К приведены в работе [11]; в интервале 1000—2200 К — в [13]; в интервале 2000—2300 К — в [17] и в интервале 298—2500 К — в [14], причем в последней работе учтены данные работы [11]. В табл. II.1 приведены результаты [14].

Идеальный газ

Диборид лантана (LaB_2). Молекулярный вес 160,532.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации молекул диборида лантана оценена сравнительным методом в работе [26] — $D_0^{\circ} = 235\,221 \pm \pm 25000$ кал/моль.

БОРИДЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Тетраборид церия (CeB_4). Молекулярный вес 183,364.

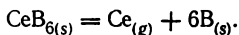
Структура. Тетраборид церия характеризуется тетрагональной структурой типа UB_4 с параметрами $a = 7,20$; $c = 4,09$ Å [5].

Характеристики реакций. Энтальпия образования тетраборида церия $\Delta H_{,298}^{\circ} = -84\,000$ кал/моль [20].

Гексаборид церия (CeB_6). Молекулярный вес 204,986.

Структура гексаборида церия кубическая типа CaB_6 , с параметром решетки $a = 4,140$ Å [5]. Температура плавления 2563 К [2].

Состав пара. Испарение гексаборида церия исследовалось масс-спектрометрическим методом [17, 16, 23]. Пар над гексаборидом церия, по данным [13], в интервале 1846—2367 К состоит преимущественно из атомов церия и некоторого количества атомов бора, содержание которых при 2300 К не превышало 5% и обусловлено испарением твердого бора, образующегося в результате реакции



В то же время в работе [17] установлено, что гексаборид церия в интервале 2230—2320 К испаряется конгруэнтно в виде атомов церия и бора, а в работе [23] в интервале 1673—1973 К обнаружены молекулы CeB , а в интервале 1973—2173 К — только атомы церия и бора.

Характеристики реакций. Энтальпия диссоциации гексаборида церия на газообразный церий и твердый бор составляет $\Delta H_{2033}^{\circ} = 123\,100 \pm \pm 2800$ кал/г-атом Ce [16].

В работе [17] приведено значение энтальпии атомизации ($\Delta H_{at,298}^{\circ} = 846\,600 \pm 37\,400$ кал/моль), использование которого для расчета энтальпии образования приводит к положительной величине порядка 80 000 кал/моль, как и в случае гексаборида лантана. Энтальпии испарения атомов церия и бора из гексаборида в [23] ошибочные.

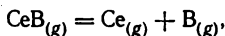
Термодинамические функции. Величины приведенной энергии Гиббса гексаборида церия, по [17], составляют:

| T | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | 60,38 | 62,54 | 64,67 | 66,78 |

Идеальный газ

Моноборид церия (CeB). Молекулярный вес 150,931.

Характеристики реакций. На основании результатов масс-спектрометрического исследования реакции



наблюдающейся при высоких температурах (2279 — 2319 К) над системой Au—Ce—CeS—BN—C, из которых следует, что энтальпия диссоциации газообразного моноборида церия $D_0^\circ = 72\,000 \pm 5000$ кал/моль [26].

Диборид церия (CeB₂). Молекулярный вес 161,742.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации молекул диборида церия оценена сравнительным способом в работе [26] — $D_0^\circ = 232\,915 \pm \pm 2500$ кал/моль, а энтальпия образования рассчитана в работе [26] — $\Delta H_{f,0}^\circ = 130\,156 \pm 21\,000$ кал/моль.

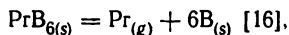
БОРИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Гексаборид празеодима (PrB₆). Молекулярный вес 205,773.

Структура. Гексаборид празеодима характеризуется кубической структурой типа CaB₆ с периодом решетки $a = 4,131$ Å [5]. Температура плавления порядка 2523 К [3].

Состав пара. Пар гексаборида празеодима при температурах 1943—2290 К состоит из атомов празеодима и бора, причем имеет место реакция



а, по данным работы [17], в температурном интервале 2250—2320 К наблюдается атомизация гексаборида.

Характеристики реакций. Энтальпия испарения атомов празеодима из гексаборида $\Delta H_{2068}^\circ = 113\,000 \pm 2800$ кал/моль [16]. Следует отметить, что энтальпия сублимации бора, определенная при исследовании гексаборида на основании температурной зависимости интенсивности ионного тока бора, соответствует энтальпии сублимации чистого бора, как и в случае гексаборидов лантана и церия.

Энтальпия образования PrB₆, рассчитанные из данных работы [16], составляет: $\Delta H_{f,298}^\circ = -29\,000 \pm 5000$ кал/моль.

В работе [17] дано значение энтальпии атомизации ($\Delta H_{at,298}^\circ = 872\,900 \pm 51\,800$ кал/моль), которое приводит к положительной величине энтальпии образования порядка 40 000 кал/моль, как и в случае гексаборидов лантана и церия.

Термодинамические функции. Величины приведенной энергии Гиббса гексаборида празеодима оценены в работе [17]:

| T | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | 61,12 | 63,28 | 65,41 | 67,52 |

Идеальный газ

Диборид празеодима (PrB_2). Молекулярный вес 162,529.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации молекул диборида празеодима оценена сравнительным способом в работе [26] — $D_0 = 223\,691 \pm \pm 2500$ кал/моль, а энтальпия образования рассчитана в работе [26] — $\Delta H_{f,0}^\circ = 125\,286 \pm 20\,000$ кал/моль.

БОРИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Гексаборид неодима (NdB_6). Молекулярный вес 209,106.

Структура гексаборида неодима — кубическая типа CaB_6 с периодом решетки $a = 4,125 \text{ \AA}$ [5]. Температура плавления 2723 К.

Теплоемкость гексаборида неодима, измеренная калориметрическим методом в интервале температур 25—298 К, приведена в работе [11], а для диапазона 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 24,05 + 21,77 \cdot 10^{-3}T - 5,67 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град} [13],$$

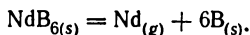
при этом $C_{p,298} = 24,15$ кал/моль · град.

Энтальпия гексаборида рассчитана для диапазона 25—298 К на основании измерений теплоемкости и равна $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3618$ кал/моль [11]. Температурная зависимость энтальпии гексаборида измерена в интервале 298—2000 К и описывается уравнением [13]

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 24,05T + 10,89 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,67 \cdot 10^5 T^{-1} - 10\,040 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия рассчитана для температур 25—298 К и в стандартных условиях составляет $S_{298}^\circ = 24,73$ кал/моль · град [11]. Температурная зависимость энтропии в диапазоне 298—2000 К определена интегрированием уравнения $C_p = f(T)$, приведенного в работе [13].

Состав пара. В работе [16] масс-спектрометрическим анализом состава пара и рентгеноструктурным анализом остатков испарения установлено, что в температурном интервале 1983—2365 К гексаборид неодима диссоциирует по реакции



Появление в паре атомов бора связано с испарением свободного бора, причем отношения концентраций атомов металла и бора не превышают 4,5. В работе [17] на основании масс-спектров, полученных при температурах ниже 2320 К, высказано предположение, что гексаборид неодима испаряется в виде атомов неодима и бора.

Характеристики реакций. Энтальпия испарения атомов неодима из гексаборида при средней температуре опытов [16] $\Delta H_{2136}^\circ = 107\,000 \pm \pm 1800$ кал/моль, а энтальпия образования гексаборида неодима $\Delta H_{f,298}^\circ = -39\,500 \pm 5000$ кал/моль.

Термодинамические функции гексаборида неодима рассчитаны в температурном диапазоне 298—2000 К по уравнениям работы [13] с учетом данных по стандартной энтропии и энтальпии [11] и приведены в табл. 11,2.

Идеальный газ

Диборид неодима (NdB_2). Молекулярный вес 165,862.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации молекул диборида неодима оценена сравнительным способом в работе [26] — $D_0 = 214\,466 \pm \pm 2500$ кал/моль.

БОРИДЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

Тетраборид самария (SmB_4). Молекулярный вес 193,594.

Структура. Тетраборид самария характеризуется тетрагональной структурой типа UB_4 с параметрами решетки $a = 7,174$; $c = 4,069$ Å [5]. Температура плавления тетраборида самария выше 2300 К.

Состав пара. Пар тетраборида самария с примесью гексаборида и свободного самария в температурном интервале 1300—2300 К состоит из атомов самария, причем наблюдается реакция



Температурная зависимость давления пара самария над указанной системой описывается уравнением

$$\lg P = (5,38 \pm 0,43) - (20\,000 \pm 700)/T \quad [21].$$

Характеристики реакций. Энтальпия реакции перехода тетраборида в гексаборид при средней температуре опытов составляет $\Delta H_{1400}^c = 91\,500 \pm \pm 3300$ кал/моль, а $\Delta S_{1800} = 24,6 \pm 2,0$ кал/моль · град. Стандартная энтальпия реакции перехода равна $\Delta H_{298}^c = 93\,200 \pm 2000$ кал/моль [21]. Энтальпия образования тетраборида самария оценена сравнением с ионными соединениями лантаноидов и полагается равной $\Delta H_{1,298}^c = -48\,000$ кал/моль [21].

Гексаборид самария (SmB_6). Молекулярный вес 215,216.

Структура. Гексаборид самария кристаллизуется в кубическую структуру типа CaB_6 с параметром решетки $a = 4,125$ Å [5]. Температура плавления гексаборида самария 2813 ± 50 К.

Теплоемкость гексаборида самария рассчитана из результатов измерения энтальпии в диапазоне температур 298—1300 К и описывается уравнением [13]:

$$C_p = 29,91 + 17,38 \cdot 10^{-3}T - 11,74 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 21,87$ кал/моль · град.

Энтальпия измерена калориметрическим методом в интервале температур 298—1300 К и описывается уравнением [13]

$$H_T^c - H_{298}^c = 29,91 T + 8,688 \cdot 10^{-3}T^2 + 11,74 \cdot 10^5 T^{-1} - \\ - 13\,624 \text{ кал/моль}.$$

Энтропия. Уравнение температурной зависимости энтропии получено интегрированием уравнения теплоемкости [13]

$$S_T^0 - S_{298}^0 = 29,91 \ln T + 17,38 \cdot 10^{-3}T + 5,87 \cdot 10^6 T^{-2} - \\ - 182,21 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Состав пара. По данным работы [16], гексаборид самария в температурном интервале 2047—2373 К испаряется в соответствии с реакцией:
 $\text{SmB}_{6(s)} = \text{Sm}_{(g)} + 6\text{B}_{(s)}$,

причем присутствие атомов бора в паре обусловлено испарением свободного бора. В работе [17] утверждается, что в температурном интервале 2120—2320 К испарение гексаборида происходит по реакции атомизации.

Характеристики реакций. Энтальпия испарения атомов самария из гексаборида составляет $-\Delta H_{2210}^0 = 102\,800 \pm 2300$ кал/моль [16]. Энтальпия образования гексаборида самария, по оценке [21], составляет $\Delta H_{f,298}^0 = -50\,000$ кал/моль, а по расчету [16], $-\Delta H_{f,2210}^0 = -54\,0000 \pm \pm 3000$ кал/моль. В работе [17] приведено значение энтальпии атомизации ($\Delta H_{at,298}^0 = 832\,600 \pm 49\,800$ кал/моль), которое соответствует положительной величине энтальпии образования.

Термодинамические функции гексаборида самария рассчитаны в температурном интервале 298—1300 К по уравнениям температурной зависимости энтальпии и теплоемкости, взятым из работы [13], и приведены в табл. II.3. В работе [17] оценена приведенная энергия Гиббса

| T | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $-(G_T^0 - H_{298}^0)/T$ | 63,73 | 65,89 | 68,02 | 70,12 |

БОРИДЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Гексаборид европия (EuB_6). Молекулярный вес 216,826.

Структура гексаборида европия кубическая типа CaB_6 с периодом решетки $a = 4,175$ Å [5]. Температура плавления 2500 К [18].

Теплоемкость гексаборида европия рассчитана из результатов измерения энтальпии и описывается уравнением [13]

$$C_p = 14,28 + 23,96 \cdot 10^{-3}T - 9,323 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \\ (298—1300 \text{ К}), \text{ при этом } C_{p,298} = 20,92 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия EuB_6 измерена калориметрическим методом смещения и в температурном интервале 298—1300 К описывается уравнением [13]

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 24,28 T + 11,98 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,323 \cdot 10^5 T^{-1} - \\ - 11\,432,1 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия. Температурная зависимость энтропии гексаборида европия в диапазоне температур 298—1300 К получена интегрированием температурной зависимости теплоемкости, взятой из работы [13], и выражается уравнением

$$S_T - S_{298} = 24,28 \ln T + 23,96 \cdot 10^{-3}T + 4,662 \cdot 10^6 T^{-2} - \\ - 150,75 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Состав пара. По данным работы [18], гексаборид европия в температурном интервале 1750—2150 К диссоциирует на газообразные атомы европия и $\beta - B_{(s)}$, а в работе [17] сделан вывод, что при нагревании в диапазоне 2214—2314 К имеет место диссоциация на атомы европия и бора.

Характеристики реакций. Энтальпия атомизации гексаборида европия, определенная в работе [17] ($\Delta H_{at, 298}^\circ = 812\,400 \pm 45\,000$ кал/моль), приводит к положительной величине образования и, по-видимому, занижена.

Термодинамические функции гексаборида европия рассчитаны на основании уравнений температурной зависимости теплоемкости, энтальпии и энтропии [13] и даны в табл. II.4. Кроме того, величины приведенной энергии Гиббса оценены в работе [17] и составляют:

| T | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | 64,18 | 66,55 | 68,90 | 71,23 |

БОРИДЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

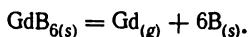
Гексаборид гадолиния (GdB_6). Молекулярный вес 222,116.

Структура гексаборида гадолиния кубическая типа CaB_6 с периодом решетки $a = 4,097$ Å [5]. Температура плавления выше 2773 К [2].

Теплоемкость гексаборида гадолиния при температурах 5—350 К определена калориметрическим методом, при 300 К $C_p = 23,33$ кал/моль · град [11].

Энтропия рассчитана на основании результатов измерения теплоемкости и $S_{300}^\circ = 30,21$ кал/моль · град [11].

Состав пара. В температурном интервале 2168—2500 К в паре гексаборида гадолиния масс-спектрометрическим методом определены атомы гадолиния и бора, причем последние обусловлены испарением свободного бора, образующегося в результате реакции [4, 16]



В работе [17] также масс-спектрометрическим методом в температурном интервале 2220—2320 К обнаружены только атомы бора и предложена реакция



Температурная зависимость парциального давления атомов гадолиния над гексаборидом гадолиния описывается уравнением

$$\lg P = (7,40 \pm 0,07) - (27\,750 \pm 300)/T,$$

которое получено при измерениях интегральным методом Кнудсена в диапазоне 2181—2253 К [4].

Характеристики реакций. Энтальпия превращения гексаборида в тетраборид, определенная по второму и третьему законам термодинамики, составляет: $\Delta H_{298}^\circ = 172\,000 \pm 11\,000$ кал/моль, $\Delta H_{298}^\circ = 232\,100 \pm 35\,000$ кал соответственно [17].

Энтальпия реакций диссоциации гексаборида на газообразный гадолиний и твердый бор — $\Delta H_{2350}^{\circ} = 127\,000 \pm 2800$ кал/моль, а энтропия — $\Delta S_{2350}^{\circ} = 38,4 \pm 3,2$ кал/моль · град [4]. Энтальпия образования гексаборида гадолиния из элементов в стандартных условиях составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -31\,000 \pm 4000$ кал/моль [16].

Идеальный газ

Диборид гадолиния (GdB_2). Молекулярный вес 178,872.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации молекул диборида гадолиния оценена сравнительным способом в работе [26] — $D_0^{\circ} = 216\,773 \pm 2500$ кал/моль.

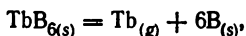
БОРИДЫ ТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Гексаборид тербия (TbB_6). Молекулярный вес 223,790.

Структура гексаборида тербия кубическая типа CaB_6 с периодом решетки $a = 4,094$ Å [5]. Температура плавления более 2373 К [2].

Состав пара. Гексаборид тербия в температурном интервале 1980—2350 К диссоциирует [16]



а по данным работы [17], превращается в тетраборид



Характеристики реакций. Энтальпии гексаборида тербия на газообразный тербий и твердый бор составляет $\Delta H_{2162}^{\circ} = 128\,700 \pm 3400$ кал/моль [4]. Энтальпия превращения гексаборида в тетраборид, определенная в результате расчетов по второму и третьему закону термодинамики, составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = 198\,100 \pm 6\,000$ кал и $\Delta H_{298}^{\circ} = 233\,600 \pm 25\,000$ кал [17]. Энтальпия образования гексаборида тербия равна $\Delta H_{f,2162}^{\circ} = -34\,000 \pm 5000$ кал/моль [4].

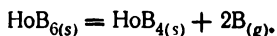
БОРИДЫ ГОЛЬМИЯ

Конденсированное состояние

Гексаборид гольмия (HoB_6). Молекулярный вес 229,796.

Структура гексаборида гольмия кубическая типа CaB_6 с периодом решетки $a = 4,096$ Å [5].

Состав пара. По данным работы [17], гексаборид гольмия при нагревании превращается в тетраборид с потерей бора:



Характеристики реакций. Энтальпии превращения гексаборида гольмия в тетраборид, определенные из результатов измерений по второму и

третьему закону термодинамики, составляют: $\Delta H_{298}^{\circ} = 202\,600 \pm 7700$ кал и $\Delta H_{298}^{\circ} = 218\,200 \pm 20\,000$ кал [17].

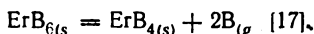
БОРИДЫ ЭРБИЯ

Конденсированное состояние

Гексаборид эрбия (ErB_6). Молекулярный вес 232,126.

Структура гексаборида эрбия типа CaB_6 , кубическая с параметром решетки $a = 4,101 \text{ \AA}$ [5].

Состав пара. Аналогично GdB_6 , TbB_6 и HoB_6 гексаборид эрбия превращается в тетраборид по реакции



Характеристики реакций. Энтальпии реакции превращения гексаборида эрбия в тетраборид, определенные из результатов измерений по второму и третьему закону термодинамики, составляют: $\Delta H_{298}^{\circ} = 231\,400 \pm 7600$ кал/моль и $\Delta H_{298}^{\circ} = 223\,700 \pm 20\,000$ кал [17].

Додекаборид эрбия (ErB_{12}). Молекулярный вес 296,992.

Структура додекаборида эрбия типа UB_{12} с периодом решетки $a = 7,484 \text{ \AA}$ [5]. ErB_{12} характеризуется перитектическим переходом при $2356 \pm 50 \text{ K}$ [22]. Энтальпия перитектической реакции $\Delta H_{298}^{\circ} = 159\,700$ кал/моль, а энтропия $\Delta S_{298}^{\circ} = 67,8$ кал/моль · град [22].

Энтальпия додекаборида эрбия в температурном интервале от 1300 до 2356 К описывается уравнением [22]

$$H_T^{\circ} - H_{1300}^{\circ} = 39,47T + 1,357 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,706 \cdot 10^5 T^{-1} - 53\,624 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия додекаборида эрбия от 1300 К до температуры плавления описывается уравнением [22]

$$S_T^{\circ} - S_{1300}^{\circ} = 39,47 \ln T + 2,714 \cdot 10^{-3}T - 1,353 \cdot 10^5 T^{-2} - 3,176 \cdot 10^2 \text{ кал/моль · град.}$$

БОРИДЫ ИТТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Гексаборид иттербия (YbB_6). Молекулярный вес 237,906.

Структура. Гексаборид иттербия характеризуется кубической структурой типа CaB_6 с параметром решетки $a = 4,1468 \text{ \AA}$ [5]. Температура плавления $T_m = 2300 \text{ K}$ [2].

Теплоемкость. Электронный вклад в низкотемпературную (2—12 К) теплоемкость описывается уравнением [10]

$$C_{\text{эл}} = 23,9 \cdot 10^{-3}T + 0,669 \cdot 10^{-3}T^3 \text{ кал/моль · град.}$$

Состав пара. В работе [17] качественно показано, что гексаборид иттербия при нагревании в вакууме при температурах 2160—2210 К превращается в фазу состава YbB_{10} .

Конденсированное состояние

Бор (В). Молекулярный вес 10,811.

Структура. Твердый бор существует в аморфной и различных кристаллических формах (α — ромбоэдрическая низкотемпературная; β — ромбоэдрическая высокотемпературная и γ — тетрагональная). Низкотемпературная α -форма превращается в β -форму при 1773 К, а γ -форма стабильна в узком температурном интервале при повышенных температурах. Температура плавления бора 2300 ± 50 К [24]. Энтальпия и энтропия плавления составляют: $\Delta H_{m,2300}^{\circ} = 1200 \pm 400$ кал/моль; $\Delta S_{m,2300}^{\circ} = 5,22 \pm 0,2$ кал/моль · град [24]. Температура кипения 4275 К [24].

Теплоемкость аморфного и кристаллического бора табулирована в справочнике [24], при этом $C_{p,298} = 2,86 \pm 0,03$ кал/г-атом · град для аморфного и $C_{p,298} = 2,65 \pm 0,05$ кал/г-атом · град для кристаллического бора.

Энтальпия. Стандартная энтальпия аморфного бора $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 315 \pm 10$ кал/моль, а кристаллического (β -, γ -формы) $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 290 \pm 10$ кал/моль [24].

Энтропия. Стандартная энтропия аморфного бора $S_{298}^{\circ} = 1,56 \pm 0,05$ кал/моль · град, а кристаллического (β -, γ -формы) $S_{298}^{\circ} = 1,40 \pm 0,05$ кал/моль · град [24].

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что в температурном интервале 1790—2370 К в паре бора содержатся В и В₂, причем отношение P_{B_2}/P_B при 2330 К составляет $9 \cdot 10^{-5}$ [27].

Характеристики реакций. Среднее значение энтальпии испарения бора $\Delta H_{298}^{\circ} = 136 500 \pm 500$ кал/моль, а энтропия испарения при температуре 4275 К ($P_B = 1$ атм) составляет:

$$\Delta S_{4275}^{\circ} = 27,38 \pm 0,12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} [24].$$

Термодинамические функции аморфного и кристаллического бора (β -форма) заимствованы из справочника [24] и приведены в табл. II.5 и II.6.

Идеальный газ

Бор (В). Молекулярный вес 10,811.

Теплоемкость газообразного атомарного бора табулирована в справочнике [24], при этом $C_{p,298} = 4,971$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1511$ кал/г-атом [24].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного атомарного бора $S_{298}^{\circ} = 36,645$ кал/г-атом · град [24].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования газообразного атомарного бора составляют $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 136 500$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 126 000$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 457,82$ кал/г-атом · град [24].

Термодинамические функции газообразного атомарного бора заимствованы из справочника [24] и приведены в табл. II.7.

Таблица II.1. Термодинамические функции твердого гексаборида лантана

| T | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 23,12 | 0 | 19,88 | 19,88 | 1500 | 46,5 | 45 590 | 72,5 | 42,2 |
| 400 | 25,4 | 2480 | 27,0 | 20,8 | 1600 | 47,9 | 50 310 | 75,6 | 44,1 |
| 500 | 27,5 | 5130 | 32,9 | 22,7 | 1700 | 49,2 | 55 160 | 78,5 | 46,6 |
| 600 | 29,7 | 7990 | 38,1 | 24,8 | 1800 | 50,6 | 60 150 | 81,4 | 48,0 |
| 700 | 31,8 | 11 060 | 42,9 | 27,1 | 1900 | 51,9 | 65 270 | 84,2 | 49,8 |
| 800 | 33,9 | 14 350 | 47,2 | 29,3 | 2000 | 53,3 | 70 530 | 86,9 | 51,6 |
| 900 | 36,1 | 17 850 | 51,4 | 31,5 | 2100 | 54,6 | 75 420 | 89,5 | 53,3 |
| 1000 | 38,2 | 22 560 | 55,3 | 32,7 | 2200 | 55,9 | 81 540 | 92,1 | 55,0 |
| 1100 | 40,3 | 26 470 | 59,0 | 34,9 | 2300 | 57,3 | 87 110 | 94,6 | 56,7 |
| 1200 | 42,5 | 31 230 | 62,6 | 36,6 | 2400 | 58,6 | 92 000 | 97,1 | 58,3 |
| 1300 | 43,8 | 36 560 | 68,1 | 38,0 | 2500 | 60,0 | 98 830 | 99,6 | 59,9 |
| 1400 | 45,2 | 41 000 | 69,4 | 40,1 | | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3331$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 19,88$ кал/моль · град.

Таблица II.2. Термодинамические функции твердого гексаборида неодима

| T | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 24,15 | 0 | 24,73 | 24,73 | 1200 | 49,77 | 34 974 | 74,68 | 45,54 |
| 400 | 29,21 | 2740 | 32,41 | 25,56 | 1300 | 52,01 | 40 065 | 78,75 | 47,93 |
| 500 | 32,67 | 5842 | 39,63 | 27,95 | 1400 | 54,24 | 45 384 | 82,68 | 50,26 |
| 600 | 35,54 | 9 255 | 45,53 | 30,11 | 1500 | 56,45 | 50 921 | 86,51 | 52,56 |
| 700 | 38,13 | 12 941 | 51,21 | 32,72 | 1600 | 58,66 | 56 677 | 90,22 | 54,80 |
| 800 | 40,58 | 16 879 | 56,47 | 35,37 | 1700 | 60,86 | 62 655 | 93,81 | 56,95 |
| 900 | 42,95 | 21 055 | 61,37 | 37,98 | 1800 | 63,06 | 68 853 | 97,39 | 59,14 |
| 1000 | 45,25 | 25 467 | 66,02 | 40,55 | 1900 | 65,26 | 75 270 | 100,85 | 61,23 |
| 1100 | 47,53 | 30 107 | 70,44 | 43,07 | 2000 | 67,45 | 81 907 | 104,25 | 63,30 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3618$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 24,73$ кал/моль · град.

Таблица II.3.
Термодинамические функции
твердого гексаборида самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ |
|------|-------|-----------------------------|-----------------------------|
| 298 | 21,87 | 0 | 0 |
| 300 | 22,08 | 44 | 0,14 |
| 400 | 29,52 | 2665 | 7,64 |
| 500 | 33,90 | 5851 | 14,73 |
| 600 | 37,08 | 9406 | 21,21 |
| 700 | 39,68 | 13 248 | 27,13 |
| 800 | 41,98 | 17 332 | 32,59 |
| 900 | 44,11 | 21 636 | 37,64 |
| 1000 | 46,12 | 26 148 | 42,40 |
| 1100 | 48,06 | 30 857 | 46,89 |
| 1200 | 49,94 | 35 757 | 51,17 |
| 1300 | 51,80 | 40 845 | 55,22 |

Таблица II.4.
Термодинамические функции
твердого гексаборида европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ |
|------|-------|-----------------------------|-----------------------------|
| 298 | 20,92 | 0 | 0 |
| 300 | 21,10 | 42 | 0,13 |
| 400 | 28,03 | 2528 | 7,26 |
| 500 | 32,53 | 5568 | 14,03 |
| 600 | 36,07 | 9002 | 20,29 |
| 700 | 39,15 | 12 766 | 26,07 |
| 800 | 42,0 | 16 824 | 31,50 |
| 900 | 45,59 | 21 160 | 36,59 |
| 1000 | 47,31 | 25 760 | 41,44 |
| 1100 | 48,87 | 30 619 | 46,08 |
| 1200 | 52,37 | 35 732 | 51,52 |
| 1300 | 54,88 | 41 095 | 54,81 |

Таблица II.5. Термодинамические функции аморфного бора

| T | C_p | $G_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 2,86 | 0 | 1,56 | 1,56 |
| 400 | 3,78 | 342 | 2,53 | 1,68 |
| 500 | 4,41 | 752 | 3,44 | 1,94 |
| 600 | 4,89 | 1219 | 4,29 | 2,26 |
| 700 | 5,24 | 1726 | 5,07 | 2,60 |
| 800 | 5,58 | 2267 | 5,79 | 2,96 |
| 900 | 5,84 | 2837 | 6,47 | 3,32 |
| 1000 | 6,04 | 3432 | 7,09 | 3,66 |
| 1100 | 6,23 | 4043 | 7,68 | 4,01 |
| 1200 | 6,45 | 4677 | 8,23 | 4,33 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 315$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 1,56$ мал/моль град.

Т а б л и ц а П.6. Термодинамические функции твердой и жидкой β-формы бора

| T | G_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|--------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 2,65 | 0 | 1,40 | 1,40 |
| 400 | 3,66 | 322 | 2,32 | 1,52 |
| 500 | 4,44 | 729 | 3,23 | 1,77 |
| 600 | 4,99 | 1204 | 4,09 | 2,08 |
| 700 | 5,34 | 1722 | 4,89 | 2,43 |
| 800 | 5,58 | 2268 | 5,62 | 2,78 |
| 900 | 5,78 | 2837 | 6,29 | 3,14 |
| 1000 | 5,96 | 3425 | 6,91 | 3,49 |
| 1100 | 6,12 | 4029 | 7,48 | 3,82 |
| 1200 | 6,26 | 4648 | 8,02 | 4,15 |
| 1300 | 6,41 | 5282 | 8,53 | 4,47 |
| 1400 | 6,56 | 5930 | 9,01 | 4,77 |
| 1500 | 6,71 | 6593 | 9,47 | 5,07 |
| 1600 | 6,85 | 7271 | 9,90 | 5,36 |
| 1700 | 6,99 | 7963 | 10,32 | 5,64 |
| 1800 | 7,13 | 8669 | 10,73 | 5,91 |
| 1900 | 7,27 | 9389 | 11,12 | 6,18 |
| 2000 | 7,41 | 10 123 | 11,49 | 6,43 |
| 2100 | 7,55 | 10 871 | 11,86 | 6,68 |
| 2200 | 7,69 | 11 633 | 12,21 | 6,92 |
| 2300 | 7,83 | 12 409 | 12,56 | 7,17 |
| (s, l) | | | | |
| 2300* | 7,50 | 24 409 | 17,78 | 7,17 |
| 2400 | 7,50 | 25 159 | 18,10 | 7,62 |
| 2600 | 7,50 | 26 659 | 18,70 | 8,45 |
| 2800 | 7,50 | 28 159 | 19,26 | 9,20 |
| 3000 | 7,50 | 29 659 | 19,77 | 9,88 |
| 3200 | 7,50 | 31 159 | 20,26 | 10,52 |
| 3400 | 7,50 | 32 659 | 20,71 | 11,10 |
| 3600 | 7,50 | 34 159 | 21,14 | 11,65 |
| 3800 | 7,50 | 35 659 | 21,54 | 12,16 |
| 4000 | 7,50 | 37 159 | 21,93 | 12,64 |
| 4200 | 7,50 | 38 659 | 22,29 | 13,08 |
| 4275 | 7,50 | 39 222 | 22,42 | 13,25 |
| 4300 | 7,50 | 39 409 | 22,47 | 13,31 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 290$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 1,40$ кал/моль·град.

Т а б л и ц а П.7. Термодинамические функции газообразного атомарного бора

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,971 | 0 | 36,645 | 36,645 |
| 400 | 4,969 | 506 | 38,106 | 36,840 |
| 500 | 4,969 | 1003 | 39,214 | 37,208 |
| 600 | 4,968 | 1500 | 40,120 | 37,620 |
| 700 | 4,968 | 1997 | 40,886 | 38,033 |
| 800 | 4,968 | 2494 | 41,549 | 38,432 |
| 900 | 4,968 | 2990 | 42,134 | 38,812 |
| 1000 | 4,968 | 3487 | 42,658 | 39,171 |
| 1100 | 4,968 | 3984 | 43,132 | 39,510 |
| 1200 | 4,968 | 4481 | 43,564 | 39,830 |
| 1300 | 4,968 | 4978 | 43,962 | 40,133 |
| 1400 | 4,968 | 5474 | 44,330 | 40,419 |
| 1500 | 4,968 | 5971 | 44,672 | 40,692 |
| 1600 | 4,968 | 6468 | 44,993 | 40,951 |
| 1700 | 4,968 | 6965 | 45,294 | 41,197 |
| 1800 | 4,968 | 7462 | 45,578 | 41,433 |
| 1900 | 4,968 | 7958 | 45,847 | 41,658 |
| 2000 | 4,968 | 8455 | 46,102 | 41,874 |
| 2100 | 4,968 | 8952 | 46,344 | 42,081 |
| 2200 | 4,968 | 9449 | 46,575 | 42,280 |
| 2300 | 4,968 | 9945 | 46,796 | 42,472 |
| 2400 | 4,968 | 10 442 | 47,008 | 42,657 |
| 2600 | 4,868 | 11 436 | 47,405 | 43,006 |
| 2800 | 4,968 | 12 430 | 47,773 | 43,334 |
| 3000 | 4,969 | 13 423 | 48,116 | 43,642 |
| 3200 | 4,970 | 14 417 | 48,436 | 43,931 |
| 3400 | 4,971 | 15 411 | 48,738 | 44,206 |
| 3600 | 4,973 | 16 405 | 49,022 | 44,465 |
| 3800 | 4,977 | 17 400 | 49,291 | 44,712 |
| 4000 | 4,982 | 18 396 | 49,547 | 44,948 |
| 4200 | 4,988 | 19 392 | 49,790 | 45,173 |
| 4275 | 4,991 | 19 766 | 49,878 | 45,251 |
| 4300 | 4,992 | 19 891 | 49,927 | 45,282 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1511$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 36,645$ кал/моль·град.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Падерно Ю. Б. Бориды редкоземельных металлов. — Киев: 1961. — 94 с.
2. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения. — М.: Metallurgia, 1976. — 558 с.
3. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. — М.: Атомиздат, 1975. — 386 с.
4. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. — Киев: Наук. думка, 1971. — 168 с.
5. Матюшенко Н. Н. Кристаллические структуры двойных соединений. — М.: Metallurgia, 1969. — 303 с.
6. *Castling J., Sandron R., Tonpance G., Costa P.* Electronic structure of the d|borides of metals. — Solid State Commun., 1969, 7, N 12, p. 1453—1455.
7. Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. Иттрий. — М.: Наука, 1967. — 159 с.

8. Кудинцева Г. А., Полянова М. Д., Самсонов Г. В., Царев В. М. Получение и некоторые свойства гексаборида иттрия. — Физика металлов и металловедение, 1958, 6, № 1, с. 272—275
9. Журавлев Н. Н., Манелис Р. М., Грамм Н. В., Степанская А. А. Рентгенографическое исследование боридов лантана. — Порошковая металлургия, 1967, 8, N 2, с. 95—101
10. Mercurio I., Etourneau J., Naslain R., Bonnerot J. Chaleur spécifique a basse temperature de quilibres Hexaborures de type CaB_6 . — Acad Sci Paris Ser B, 1967, 268, p. 1766—1769.
11. Westrum E. F. Thermal and electric behaviour of the rare earth hexaborides from cryogenic calorimetry. — In: Les elements des terres rares. — Paris: Centre nat. rech. Sci., 1970, p. 443—451
12. Самсонов Г. В., Паперно Ю. Б., Крейнгольд М. В. Получение гексаборида лантана. — Журн. прикл. химии, 1961, 34, № 1, с. 10—15.
13. Капырина В. Я., Прилепский В. Н., Тимофеев В. А. и др. Энтальпия и теплоемкость гексаборида лантана при температурах 1100—2200 К. — Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 1, с. 193—194.
14. Гордиенко С. П., Гусева Е. А., Фесенко В. В. Термодинамические свойства гексаборида лантана. — Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 5, с. 829—832.
15. Peshev P. Etude thermodynamique de certaines reactions de preparation de borures de metaux des groupes II—VI de la classification periodique. — Int. Hautes Temp. Refract., 1967, 4 N 1, p. 289—296.
16. Гордиенко С. П., Фесенко В. В., Феночка Б. В. Состав пара и теплоты испарения гексаборидов церия, самария, гадолиния и тербия. — Журн. физ. химии, 1966, 40, № 11, с. 3092—3094
17. Ames L. L., Grath L. Vaporization studies of the rare-earth hexaborides. — High Temp. Sci., 1975, 7, № 1, p. 44—54
18. Mercurio J. Synthese stabilite thermique et proper electriques et magnetiques des hexaborures de terres rares. — In: These a L'Universite de Bordeaux Paris, 1974. — p. 32—46.
19. Торшина В. В., Смолина Т. Н., Добычин С. П. Масс-спектрометрическое изучение испарения гексаборида лантана. — Журн. неорган. химии, 1965, 10, № 7, с. 1275—1282.
20. Brewer L., Haraldsen H. The thermodynamic stability of refractory borides. — J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 2, p. 399—406.
21. Strugen G. D., Eick H. A. Samarium borides: The tetraboride-hexaboride conversion. — J. Phys. Chem., 1965, 69, № 11, p. 3705—3708
22. Mar R. W., Stout N. D. Enthalpy and entropy of fusion of ErB_{12} , UB_{12} and $\text{Zr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{B}_{12}$ by drop calorimetry. — High Temp. Sci., 1974, 6, № 2, p. 167—176.
23. Торшина В. В., Смолина Т. Н., Добычин С. Л. Масс-спектрометрическое изучение испарения гексаборидов некоторых металлов. — Журн. прикл. химии, 1966, 39, № 7, с. 1468—1470.
24. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., et al. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. — Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
25. Энергии разрыва химических связей: Потенциал ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Т. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др. — М.: Наука, 1974. — 351 с.
26. Gingerich K. A. Gaseous metal borides. II. Mass-spectrometric evidence for the molecules UB_2 , UB and CeB and predicted stability of gaseous diborides of electropositive transition metals. — J. Chem. Phys., 1970, 53, № 2, p. 746—747.
27. Verhaegen G., Drowart J. Mass-spectrometric determination of the heat of Sublimation of boron and the dissociation energy of B_2 . — J. Chem. Phys., 1962, 37, № 6, p. 1367—1368.
28. Storms E., Mueller B. Phase relationship, vaporization and thermodynamic properties of the lanthanum-boron system. — J. Phys. Chem., 1978, 82, № 1, p. 51—59.

III. КАРБИДЫ

Редкоземельные элементы образуют карбиды составов Ln_3C , LnC , Ln_2C и LnC_2 . Карбиды Ln_3C известны для самария, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и иттрия [1—3]. Карбиды состава Ln_2C_3 получены для всех лантаноидов [1—3]. Дикарбиды образуют все лантаноиды и иттрий, а монокарбиды обнаружены для иттрия, скандия и церия [2—5]. Кроме того, установлено, что полуторные и дикарбиды имеют узкие области гомогенности.

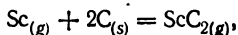
Наиболее тугоплавкими карбидами лантаноидов являются дикарбиды. Высокая химическая активность карбидов редкоземельных металлов затрудняет исследование их свойств, исключение составляют дикарбиды и некоторые полуторные карбиды, термодинамические характеристики которых приведены ниже.

КАРБИДЫ СКАНДИЯ

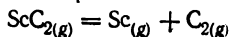
Идеальный газ

Дикарбид скандия (ScC_2). Молекулярный вес 68,978.

Характеристики реакций. Молекулы ScC_2 обнаружены при масс-спектрометрическом исследовании состава газовой фазы над смесью металлического скандия с порошком графита в температурном интервале 2165—2328 К. На основании экспериментально определенной энтальпии реакции



$\Delta H_0^\circ = 63\,160 \pm 4900$ кал/моль рассчитаны энтальпия реакции



и $\Delta H_0^\circ = 135\,000 \pm 5000$ кал/моль и энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^\circ = 276\,000 \pm 5000$ кал/моль [37].

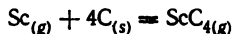
Термодинамические функции. Значения приведенной энергии Гиббса молекул дикарбида скандия рассчитаны в работе [37] на основании оцененных молекулярных постоянных:

| | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| T | 2200 | 2300 | 2400 |
| $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ | 73,70 | 74,28 | 74,84 |

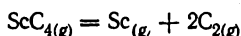
Тетракарбид скандия (ScC_4). Молекулярный вес 93,000.

Характеристики реакций. Молекулы ScC_4 обнаружены масс-спектро-

метрическим методом в газовой фазе над смесью скандия и графита в температурном интервале 2267—2328 К [37]. На основании экспериментально определенной энтальпии реакции



$\Delta H_0^\circ = 105\,470 \pm 5000$ кал/моль рассчитаны энтальпия реакции



$\Delta H_0^\circ = 290\,870 \pm 5250$ кал/моль и энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^\circ = 572\,900 \pm 5000$ кал/моль [37].

Термодинамические функции. Значения приведенной энергии Гиббса газообразного тетракарбида скандия рассчитаны в работе [37] на основании оцененных молекулярных постоянных:

| T | 2200 | 2300 | 2400 |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ | 91,92 | 92,92 | 93,90 |

КАРБИДЫ ИТРИЯ

Конденсированное состояние

Дикарбид иттрия (YC_2). Молекулярный вес 112,9273.

Структура. Дикарбид иттрия имеет объемноцентрированную тетрагональную структуру типа CaC_2 с параметрами решетки $a = 3,664$; $c = 6,149$ Å [7]. При температуре 1603 К наблюдается $\alpha - \beta$ -переход, теплота которого составляет 2960 кал/моль [11]. Температура плавления дикарида иттрия 2570 ± 90 К [8], а температура кипения равна 4813 К [12].

Энтропия. Стандартная энтропия дикарида иттрия равна $S_{298}^\circ = 15,104$ кал/моль · град [6].

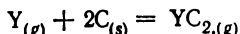
Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что основными компонентами пара дикарида иттрия являются атомы иттрия, молекулы дикарида [9], а по данным работы [10], и молекулы тетракарбида. Парциальное давление компонентов пара в температурном интервале 2270—2550 К описываются уравнениями [10]:

$$\lg P_Y = -(24\,230 \pm 850)/T + (9,45 \pm 0,35),$$

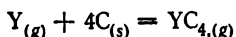
$$\lg P_{\text{YC}_2} = -(32\,860 \pm 690)/T + (11,95 \pm 0,28),$$

$$\lg P_{\text{YC}_4} = -(44\,560 \pm 2380)/T + (14,72 \pm 0,96).$$

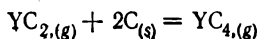
Характеристики реакций. В работе [9] определена энтальпия реакции



$-\Delta H_0^\circ = 41\,000 \pm 3000$ кал и оценена стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -27\,000 \pm 6000$ кал/моль дикарида иттрия. Энтальпия и энтропия сублимации дикарида иттрия при температуре 2439 К составляют $150\,000 \pm 3000$ кал/моль; 55 ± 1 кал/моль × град [10]. Энтальпия реакции



при температуре 2470 К равна $94\,000 \pm 14\,000$ кал/моль, а реакции



202 000 ± 11 000 кал/моль [10]. Использование этих величин при расчете энтальпии образования дикарида приводит к $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -22\ 000 \pm \pm 4000$ кал/моль [10] и $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 464\ 800$ кал/моль.

Термодинамические функции твердого дикарида иттрия табулированы в работе [6] и представлены в табл. III.1.

Идеальный газ

Дикарид иттрия (YC_2). Молекулярный вес 112,9273.

Энтальпия при высоких температурах рассчитана в работе [10].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного дикарида иттрия $S_{298}^{\circ} = 60,85$ кал/моль · град [10].

Характеристики реакций. Энтальпия диссоциации молекул дикарида иттрия по реакции $YC_{2,(g)} = Y_{(g)} + C_{2,(g)}$ составляет $D_0^{\circ} = 156\ 000 \pm \pm 5000$ кал/моль [9], а энтальпия атомизации равна $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 298\ 000$ кал/моль.

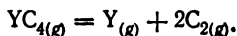
Термодинамические функции газообразного дикарида иттрия, представленные в табл. III.2, оценены по модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор в работе [10].

Тетракарбид иттрия (YC_4). Молекулярный вес 136,9496.

Энтальпия газообразного тетракарбида иттрия при высоких температурах рассчитана в работе [10], при этом $H_{208}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3870$ кал/моль.

Энтропия. Значения энтропии при высоких температурах табулированы в работе [10], а стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 71,29$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия диссоциации молекул тетракарбида иттрия на атомы составляет $D_0^{\circ} = 608\ 000 \pm 5000$ кал/моль, а для реакции



Энтальпия $\Delta H_0^{\circ} = 320\ 000$ кал/моль [10].

Термодинамические функции газообразного тетракарбида иттрия, приведенные в табл. III.3, оценены в работе [10].

КАРБИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Полуторный карбид лантана (La_2C_3). Молекулярный вес 313,854.

Структура. Полуторный карбид лантана кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру типа Pu_2C_3 . Величина периода решетки для нижней границы области гомогенности по углероду составляет $a = 8,8034$ Å, а для верхней границы $a = 8,8185$ Å [1]. Температура плавления 1700 К [8].

Характеристики реакций. В работе [6] приведены значения свободной энергии образования полуторного карбида лантана — 58 000 ± ± 3700 кал/моль при 1000 К, — 52 500 кал/моль при 1100 К и

—49 700 кал/моль при 1150 К, а в работе [7] дано уравнение, справедливое в интервале 1009—1145 К:

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -(113\,234 \pm 1794) + (55,21 \pm 1,73) T.$$

Дикарбид лантана (LaC_2). Молекулярный вес 162,932.

Структура. Дикарбид лантана имеет объемноцентрированную тетрагональную структуру типа CaC_2 с параметрами решетки $a = 3,934$; $c = 6,572$ Å [7]. Фазовый переход $\alpha - \beta$ наблюдается при температуре 1393 К [11]. Энтальпия превращения составляет 2470 кал/моль [6]. Температура плавления дикарбида лантана равна 2629 К [13].

Энтропия дикарбида лантана оценена в работе [6] и равна $S_{298}^{\circ} = 17,011$ кал/моль · град.

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что при температурах 2200—2500 К пар дикарбида лантана состоит из атомов лантана и молекул дикарбида [14], а в работе [15] обнаружены и тетракарбидные молекулы. Отношение парциальных давлений основных компонентов пара дикарбида лантана описывается уравнением

$$\lg P_{\text{LaC}_2}/P_{\text{La}} = 3,26 - 8600/T [14].$$

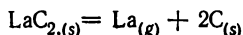
Парциальные давления основных компонентов пара в температурном интервале 1900—2600 К описываются уравнениями [15]

$$\lg P_{\text{La}} = (5,156 \pm 0,140) - (26\,020 \pm 310)/T,$$

$$\lg P_{\text{LaC}_2} = (7,807 \pm 0,140) - (33\,270 \pm 310)/T,$$

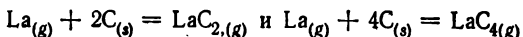
$$\lg P_{\text{LaC}_4} = (10,061 \pm 0,190) - (43\,010 \pm 460)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации дикарбида лантана $\Delta H_0^{\circ} = 156\,800 \pm 5000$ кал/моль [14], а энтальпия реакции



$$\Delta H_0^{\circ} = 177\,600 \text{ кал/моль.}$$

Энтальпия реакций



составляет 39 000 и 76 000 кал/моль соответственно [15]. Стандартные энтальпия и энтропия образования дикарбида лантана составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -19\,000$ кал/моль и $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 6,1$ кал/моль · град [14]. Свободная энергия образования твердого дикарбида лантана в температурном интервале 894 — 1145 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -(57\,440 \pm 980) + (28,45 \pm 0,97) T [7].$$

Энтальпия атомизации, рассчитанная при использовании данных [19], $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 463\,800$ кал/моль.

Термодинамические функции твердого дикарбида лантана заимствованы из работы [6] и представлены в табл. III.4.

Идеальный газ

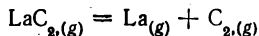
Дикарбид лантана (LaC_2). Молекулярный вес 162,932.

Энтальпия LaC_2 при высоких температурах рассчитана в работе [10].

Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2480$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного дикарбида лантана $S_{298}^\circ = 62,58$ кал/моль · град [10].

Характеристики реакций. Энтальпия диссоциации молекул дикарбида лантана по реакции:



составляет $D_0^\circ = 160\,000 \pm 2000$ кал/моль [15], а энтальпия атомизации — $\Delta H_{at,0}^\circ = 304\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного дикарбида лантана оценены в температурном интервале 1800—2800 К [10] и приведены в табл. III.5.

Трикарбид лантана (LaC_3). Молекулярный вес 174,943.

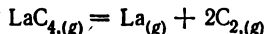
Характеристики реакций. Энтальпия образования молекул трикарбида лантана определена в работе [15] — $\Delta H_{f,0}^\circ = 191\,000 \pm 8000$ кал/моль.

Тетракарбид лантана (LaC_4). Молекулярный вес 186,955.

Энтальпия газообразного тетракарбида лантана при высоких температурах рассчитана в работе [15] — $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3700$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия рассчитана из данных [15] — $S_{298}^\circ = 71,37$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия диссоциации молекул по реакции:



составляет $D_0^\circ = 318\,000 \pm 4000$ кал/моль [15], а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^\circ = 606\,400$ кал/моль. Энтальпия образования, по данным [15], $\Delta H_{f,0}^\circ = 184\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного тетракарбида лантана заимствованы из работы [15] и приведены в табл. III.6.

КАРБИДЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Монокарбид церия (CeC). Молекулярный вес 152,131.

Структура монокарбида церия — гранецентрированная кубическая с величиной параметра решетки $a = 5,130$ Å [7].

Характеристики реакций. Температурная зависимость свободной энергии образования монокарбида церия описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -27\,900 + 8,2 T$$

в температурном интервале 815—940 К [8]. В этой работе также приведены $\Delta G_{f,298}^\circ = -30\,000$ кал/моль, $\Delta H_{f,298}^\circ = -32\,000$ кал/моль и $\Delta S_{f,298}^\circ = 4$ кал/моль · град.

Полуторный карбид церия (Ce_2C_3). Молекулярный вес 316,273.

Структура. Полуторный карбид церия характеризуется объемноцентрированной кубической структурой типа Pu_2C_3 с параметрами ячейки $a = 8,4451 \text{ \AA}$ ($CeC_{1,492}$) и $a = 8,4456 \text{ \AA}$ ($CeC_{1,507}$) [18]. Температура плавления 1800 К [8].

Характеристики реакций. Температурная зависимость свободной энергии образования полуторного карбида церия в температурном интервале 1109—1208 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = - (102\,104 \pm 7455) + (44,17 \pm 6,48) T \text{ [7]},$$

а стандартная энтальпия образования определена методом сжигания в калориметрической бомбе и составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -42\,200 \pm 1400 \text{ кал/моль}$ [18].

Дикарбид церия (CeC_2). Молекулярный вес 164,142.

Структура. Дикарбид церия имеет объемноцентрированную тетрагональную структуру с параметрами решетки $a = 3,874$; $c = 6,486 \text{ \AA}$ [14]. При температуре 1373 К наблюдается $\alpha - \beta$ -переход, энтальпия которого по оценке составляет 2540 кал/моль [6]. Температура плавления дикарбида церия — 2500 К [8].

Энтропия твердого дикарбида церия равна $S_{298}^{\circ} = 19,105 \text{ кал/моль} \times \times \text{град}$ [6].

Состав пара. В паре дикарбида церия при температурах 1970—2270 К обнаружены атомы церия и молекулы ди- и тетракарбида, причем концентрация атомов церия почти в два раза выше концентрации дикарбидных молекул и в пятьдесят раз выше концентрации тетракарбидных молекул [16]. Парциальное давление компонентов пара в температурном интервале 1990—2300 К описываются уравнениями [17]

$$\lg P_{Ce} = (5,49 \pm 0,34) - (25\,100 \pm 720)/T,$$

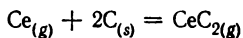
$$\lg P_{CeC_2} = (8,21 \pm 0,35) - (31\,800 \pm 760)/T,$$

$$\lg P_{CeC_4} = (9,6 \pm 2,2) - (38\,800 \pm 5000)/T.$$

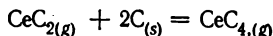
Характеристики реакций. Энтальпия и энтропия сублимации дикарбида церия составляют $\Delta H_0^{\circ} = 142\,900 \pm 1800 \text{ кал/моль}$ и $\Delta S_{2145}^{\circ} = 45 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [14]. Энтальпии реакций:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -116\,200 \pm 3300 \text{ кал/моль},$$



$$\Delta H_0^{\circ} = -33\,800 \pm 200 \text{ кал/моль}, \text{ а}$$



$$\Delta H_0^{\circ} = -33\,500 \pm 100 \text{ кал/моль} \text{ [17].}$$

Рекомендуемая энтальпия образования дикарбида церия, определенная калориметрическим методом сжигания, $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -23\,200 \pm \pm 1300 \text{ кал/моль}$ [18]. Температурная зависимость свободной энергии образования дикарбида церия описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = - (54\,018 \pm 3876) + (24,96 \pm 3,78) T$$

в температурном интервале 982—1079 К и

$$\Delta G_{i,T}^{\circ} = - (57\,633 \pm 4639) + (28,33 \pm 4,07) T$$

для температур 1083—1208 К [7]. Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 476\,600$ кал/моль.

Термодинамические функции твердого дикарбида церия табулированы в интервале 298—2500 К [6] и представлены в табл. III.7.

Идеальный газ

Монокарбид церия (CeC). Молекулярный вес 152,131.

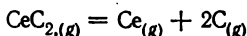
Характеристики реакций. Энергия диссоциации молекул монокарида церия определена в работе [19] — $D_0^{\circ} = 108\,000 \pm 7000$ кал/моль.

Дикарбид церия (CeC₂). Молекулярный вес 164,142.

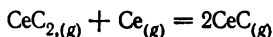
Энтальпия CeC₂ при высоких температурах рассчитана в работе [17], при этом $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2468$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия рассчитана из данных [17] — $S_{298}^{\circ} = 64,09$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия атомизации молекул дикарида церия по реакции



$\Delta H_0^{\circ} = 306\,000 \pm 4000$ кал/моль [17]; энтальпия реакции:



$\Delta H_0^{\circ} = 89\,700 \pm 1500$ кал/моль, а энергия диссоциации связи Ce — C₂

$$D_0^{\circ} = 162\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

Термодинамические функции газообразного дикарида церия заимствованы из работы [17] и приведены в табл. III.8.

Тетракарбид церия (CeC₄). Молекулярный вес 188,165.

Энтальпия CeC₄ при высоких температурах рассчитана в работе [17], при этом $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3676$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия рассчитана из данных [17] — $S_{298}^{\circ} = 72,78$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации тетракарбидных молекул церия на атомы составляет $D_0^{\circ} = 608\,000 \pm 9000$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 170\,000 \pm 10\,000$ ал/моль [17].

Термодинамические функции газообразного тетракарбида церия заимствованы из работы [17] и приведены в табл. III. 9.

КАРБИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Полуторный карбид празеодима (Pr₂C₃). Молекулярный вес 317,847.

Структура. Полуторный карбид празеодима характеризуется объемноцентрированной кубической решеткой типа NaCl с параметром $a = 8,5731 \div 8,6072$ Å в пределах области гомогенности [7] и имеет температуру плавления 1830 К [8].

Характеристики реакций. В работе [7] приведены сведения о температурной зависимости свободной энергии образования Pr₂C₃ в температурном интервале 1052—1170 К

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -(101\,202 \pm 4856) + (46,79 \pm 4,34)T.$$

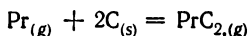
Дикарбид празеодима (PrC₂). Молекулярный вес 164,929.

Структура. Дикарбид празеодима кристаллизуется в объемноцентрированную тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 3,855$; $c = 6,434$ Å [7]. Фазовый $\alpha - \beta$ -переход наблюдается при 1408 ± 20 К, а энтальпия этого перехода равна 2600 кал/моль [6]. Температура плавления дикарбида празеодима составляет 2808 К [6].

Энтропия твердого дикарбида празеодима — $S_{298}^{\circ} = 20,44$ кал/моль \times град [6].

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что пар дикарбида празеодима при температуре 2150 К состоит из атомов празеодима и молекул ди- и тетракарбида (отношение интенсивностей ионных токов $\text{Pr}^+ : \text{PrC}_2^+ : \text{PrC}_4^+$ при энергии ионизирующих электронов 17 эВ составляет 1 : 0,12 : 0,001) [16].

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



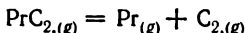
при средней температуре опытов (1900—2150 К) равна $\Delta H_{2025}^{\circ} = 40\,400 \pm \pm 600$ кал/моль. Энтальпия образования твердого дикарбида празеодима — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -20\,200$ кал/моль [36], а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 451\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции дикарбида празеодима оценены в работе [6] и представлены в табл. III.10.

Идеальный газ

Дикарбид празеодима (PrC₂). Молекулярный вес 164,929.

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



$D_0^{\circ} = 158\,000 \pm 6000$ кал/моль, энтальпия атомизации дикарбидных молекул равна $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 300\,000 \pm 5000$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 130\,000 \pm 5000$ кал/моль [20].

Термодинамические функции газообразного дикарбида празеодима (табл. III.11) заимствованы из работы [20].

КАРБИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Полуторный карбид неодима (Nd₂C₃). Молекулярный вес 324,513.

Структура. Полуторный карбид неодима характеризуется объемноцентрированной кубической структурой типа NaCl с параметром решетки $a = 8,5207 \div 8,5478$ Å в пределах области гомогенности [7]. Температура плавления равна 1900 ± 60 К [8].

Характеристики реакций. Температурная зависимость свободной энергии образования твердого полуторного карбида неодима описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -(83\,274 \pm 1901) + (25,65 \pm 1,68)T$$

в температурном интервале 1079—1164 К [7].

Дикарбид неодима (NdC₂). Молекулярный вес 168,262.

Структура. Как и дикарбиды других лантанондов, дикарбид неодима

характеризуется объемноцентрированной тетрагональной структурой типа CaC_2 с параметрами элементарной ячейки $a = 3,855$; $c = 6,405$ Å [7].

Переход $\alpha - \beta$ наблюдается при 1423 К, а энтальпия этого перехода составляет, по [6], — 2630 кал/моль. Температура плавления — 2613 ± 10 К [6].

Энтропия. Стандартная энтропия дикарбида неодима $S_{298}^\circ = 16,34$ кал/моль · град [6].

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что пар дикарбида неодима в температурном интервале 1670—2330 К состоит из атомов неодима и дикарбидных молекул [21], причем отношение парциальных давлений описывается уравнением

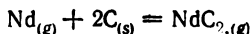
$$\lg P_{\text{NdC}_2}/P_{\text{Nd}} = 3,50 - 10 850/T,$$

а уравнение температурной зависимости кажущегося давления паров, состоящих только из атомов неодима, имеет вид [21]

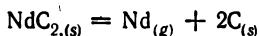
$$\lg P = (3,57 \pm 0,06) - (19 700 \pm 120) T.$$

Кроме того, в газовой фазе обнаружены также молекулы тетракарбида неодима [16].

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



$\Delta H_0^\circ = 51 400 \pm 2800$ кал/моль [21]. Стандартная энтальпия реакции



$\Delta H_{298}^\circ = 95 800 \pm 800$ кал/моль, а реакции сублимации:



$\Delta H_{298}^\circ = 140 700 \pm 700$ кал/моль. Энтропия сублимации $\Delta S_{2000}^\circ = 32$ кал/моль · град [21]. Энтальпия образования дикарбида неодима

$\Delta H_{f,298}^\circ = -12 500 \pm 2500$ кал/моль [14], а по данным работы [36],

$\Delta H_{f,298}^\circ = -21 200$ кал/моль. Энтропия образования $\Delta S_{f,298}^\circ = 6,1$ кал/моль · град [14].

Энтальпия атомизации, рассчитанная при использовании данных [36], составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 441 300$ кал/моль.

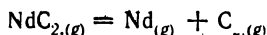
Термодинамические функции твердого дикарбида неодима рассчитаны в работе [6] (табл. III.12).

Идеальный газ

Дикарбит неодима (NdC_2). Молекулярный вес 168,262.

Энтальпия при высоких температурах рассчитана в работе [20], при этом величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2480$.

Характеристики реакций. Энтальпия атомизации дикарбидных молекул оценена — $\Delta H_{at,0}^\circ = 291 000 \pm 5000$ кал/моль, энтальпия реакции



составляет $D_0^\circ = 149 000 \pm 5000$ кал/моль, а рассчитанная энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^\circ = 130 000 \pm 4000$ кал/моль [21].

Термодинамические функции молекул дикарбида неодима оценены в температурном интервале 1800—2300 К в работе [21] и 1600—2400 К — в работе [14]. Рекомендуемые значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ заимствованы из работы [20], а $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ — из [14] и приведены в табл. III, 13.

Тетракарбид неодима (NdC₄). Молекулярный вес 192,284.

Характеристики реакций. Энтальпия образования газообразного тетракарбида неодима определена в работе [38] — $\Delta H_{f,0}^\circ = 161\,000 \pm \pm 6000$ кал/моль.

КАРБИДЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

Дикарбид самария (SmC₂). Молекулярный вес 174,372.

Структура. Дикарбид самария характеризуется объемноцентрированной тетрагональной структурой типа CaC₂ с параметрами элементарной ячейки $a = 3,770$; $c = 6,331$ Å [7]. При температуре 1443 К у дикарбида самария наблюдается $\alpha - \beta$ -переход, энтальпия которого по [6] составляет 2670 кал/моль. Температура плавления равна 2500 К [8].

Теплоемкость дикарбида самария оценена по методике, описанной в работе [6], и выражается в температурном интервале 1000—3000 К уравнением

$$C_p = 20,9 + 2,68 \cdot 10^{-3}T - 3,85 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

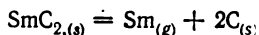
Оценка выполнена при предположении, что $S_{298}^\circ = 18,6$ кал/моль \times град.

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что пар дикарбида самария содержит предпочтительно атомы самария. Карбидных молекул при температуре порядка 2000 К с точностью 0,03% относительно атомов самария не обнаружено [22]. Температурная зависимость давления паров дикарбида самария в температурном интервале 1330—2050 К описывается уравнением [23]

$$\lg P_{\text{Sm}} = 3,752 - 13\,869/T.$$

В [22] указывается на существование в газовой фазе молекул ди-тетракарбида самария.

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



$\Delta H_{298}^\circ = 63\,800 \pm 1400$ кал/моль, а энтропия реакции при средней температуре опытов составляет $\Delta S_{1690}^\circ = 15,5$ кал/моль \cdot град [22]. Энтальпия образования твердого дикарбида самария равна $\Delta H_{f,298}^\circ = -15\,200 \pm \pm 2000$ кал/моль, а энтропия $\Delta S_{f,298}^\circ = 6,7 \pm 1,5$ кал/моль \cdot град [14]. В работе [23] приведено значение энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -23\,400$ кал/моль.

Термодинамические функции дикарбида самария (табл. III, 14) заимствованы из работы [6], в которой они табулированы в виде $\Delta G_{f,T}^\circ$ и $\Delta H_{f,T}^\circ$ на основании оцененной температурной зависимости теплоемкости.

КАРБИДЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Дикарбид европия (EuC_2). Молекулярный вес 175,982.

Структура. Дикарбид европия кристаллизуется в кубическую структуру с параметрами ячейки $a = 5,961 \text{ \AA}$ [7], по данным же работы [14], он характеризуется объемноцентрированной тетрагональной структурой с периодами $a = 1,215$ и $c = 7,29 \text{ \AA}$.

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что пар дикарида европия в температурном интервале 1130—2320 К состоит в основном из атомов европия [14, 22, 24, 35], а также молекул EuC_2 .

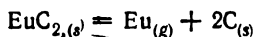
Отношение интенсивностей ионных токов Eu^+ и EuC_2^+ в температурном интервале 1800—2320 К описывается уравнением [35]

$$\lg I_{\text{EuC}_2} / I_{\text{Eu}} = (3,38 \pm 0,13) - (1,456 \pm 0,026) 10^4 / T.$$

Усредненное уравнение температурной зависимости давления пара карбида в интервале 1200—1730 К имеет вид [14, 22]

$$\lg P = (3,27 \pm 0,11) - (11\,590 \pm 170) / T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия и энтропия реакции диссоциации дикарида европия



составляют: $\Delta H_{298}^\circ = 58\,000 \pm 1000$ кал/моль, $\Delta S_{1450}^\circ = 15,0 \pm 0,5$ кал/моль · град [14] и $\Delta H_{298}^\circ = 58\,400 \pm 1000$ кал/моль, $\Delta S_{1515}^\circ = 14,9 \pm 0,5$ кал/моль · град [24]. Стандартная энтальпия, свободная энергия и энтропия образования дикарида европия равны: $\Delta H_{f,298}^\circ = -16\,000 \pm 1500$ кал/моль; $\Delta G_{f,298}^\circ = -17\,500 \pm 1000$ кал/моль; $\Delta S_{f,298}^\circ = 5,2 \pm 1,5$ кал/моль · град [14].

Термодинамические функции. В работах [14, 24] сравнительным способом проведена оценка функций свободной энергии твердого дикарида европия:

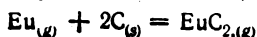
| T | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|------|-----------|
| $-(G_T^\circ - H_0^\circ) / T$ | 32,7 | 35,2 | 37,4 | 39,4 | 41,2 [14] |
| | 35,017 | 37,174 | 39,122 | — | — [24], |

а величина $H_{1500}^\circ - H_{298}^\circ = 5500$ кал/моль [24].

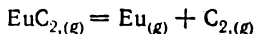
Идеальный газ

Дикарбид европия (EuC_2). Молекулярный вес 175,982.

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



составляет $\Delta H_0^\circ = 68\,000 \pm 3000$ кал/моль, а энергия диссоциации



и атомизации дикарида равны $D_0^\circ = 129\,000 \pm 5000$ кал/моль и $\Delta H_{at,0}^\circ = 271\,000 \pm 4000$ кал/моль соответственно [35].

Термодинамические функции газообразного дикарида европия оценены в работе [35] и приведены в табл. III.15.

КАРБИДЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

Дикарид гадолиния (GdC_2). Молекулярный вес 181,272.

Структура. Дикарид гадолиния кристаллизуется в объемноцентрированную тетрагональную структуру типа CaC_2 с параметрами решетки $a = 3,718$; $c = 6,275$ Å [7]. При температуре 1543 К наблюдается $\alpha - \beta$ -переход, энтальпия которого, по оценке [6], равна 2860 кал/моль. Температура плавления дикарида гадолиния 2687 ± 100 К [25].

Теплоемкость дикарида гадолиния оценена, исходя из величины энтропии $S_{298}^\circ = 17 \pm 2$ кал/моль · град, и описывается в температурном интервале 1000—3000 К уравнением [25] -

$$C_p = (20,00 \pm 1,86) + (2,83 \pm 1,40) \cdot 10^{-3}T - (3,74 \pm 1,46) \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Состав пара. Масс-спектрометрическим анализом установлено, что основным компонентом пара дикарида гадолиния являются атомы гадолиния. Содержание молекул GdC_2 в паре 1% при 2000 К и 5,8% при 2422 К. Отношение парциальных давлений молекул дикарида и атомов гадолиния описывается в температурном интервале 2000—2430 К уравнением

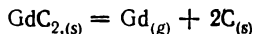
$$\lg P_{\text{GdC}_2}/P_{\text{Gd}} = 1,951 - 8245/T.$$

Температурная зависимость давления атомов гадолиния над дикаридом выражается уравнением

$$\lg P_{\text{Gd}} = (4,7015 \pm 0,2754) - (21\,818 \pm 567)/T,$$

справедливом в температурном интервале 2174—2636 К [25]. Выбор этого уравнения из трех, приведенных в работе [25], обусловлен наилучшим совпадением в величинах тепловых эффектов реакции, полученных по третьему закону термодинамики при использовании величин давлений.

Характеристики реакции. Энтальпия реакции



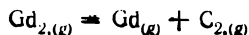
составляет $\Delta H_{298}^\circ = 125\,000 \pm 9000$ кал/моль [25]. Энтальпия сублимации дикарида гадолиния при 2140 К равна $\Delta H_{2140}^\circ = 142\,600 \pm 500$ кал/моль [26]. Энтальпия образования твердого дикарида гадолиния — $\Delta H_{f,298}^\circ = -30\,000 \pm 9000$ кал/моль [25] и $\Delta H_{f,298}^\circ = -24\,200$ кал/моль [36].

Термодинамические функции дикарида гадолиния оценены в работе [6] и приведены в табл. III.16.

Идеальный газ

Дикарид гадолиния (GdC_2). Молекулярный вес 181,272.

Характеристики реакции. Энтальпия реакции диссоциации



равна $D_{2140}^{\circ} = 37\,900 \pm 500$ кал/моль, а энтальпия атомизации газообразного дикарида составляет $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 302\,000$ кал/моль.

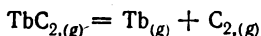
Термодинамические функции газообразного дикарида гадолиния заимствованы из работы [7] и приведены в табл. III.17.

КАРБИДЫ ТЕРБИЯ

Идеальный газ

Дикарибид тербия (TbC_2). Молекулярный вес 182,946.

Характеристики реакции. Энтальпия диссоциации дикарида тербия



$D_0^{\circ} = 150\,000 \pm 3000$ кал/моль [20].

Термодинамические функции газообразного дикарида тербия оценены в работе [20]. Результаты оценки приведены в табл. III.18.

КАРБИДЫ ДИСПРОЗИЯ

Конденсированное состояние

Дикарибид диспрозия (DyC_2). Молекулярный вес 186,522.

Структура. Дикарибид диспрозия характеризуется объемноцентрированной тетрагональной структурой типа CaC_2 с параметрами решетки $a = 3,69$; $c = 6,21$ Å [7]. При температуре 1300 К наблюдается $\alpha - \beta$ -переход. Температура плавления дикарида диспрозия равна 2520 К [8].

Состав пара. В масс-спектрах пара дикарида диспрозия при температурах 2170—2590 К обнаружены ионы Dy^+ , DyC_2^+ и DyC_4^+ и следы DyO^+ и сделан вывод, что основными компонентами пара являются атомы диспрозия и дикарибидные молекулы [27]. Температурная зависимость отношения интенсивностей ионных токов основных компонентов пара в температурных интервалах 2170—2590 К и 2320—2590 К описывается уравнениями

$$\lg I_{DyC_2}/I_{Dy} = 3,27 - 13\,330/T,$$

$$\lg I_{DyC_4}/I_{DyC_2} = 2,06 - 9430/T,$$

из которых следует, что относительная доля сложных компонентов пара увеличивается с ростом температуры [8].

Характеристики реакций. Энтальпия диссоциации дикарида диспрозия реакции



при средней температуре опытов равна $\Delta H_{2320}^{\circ} = 74\,100 \pm 1500$ кал/моль, а стандартная величина $\Delta H_{298}^{\circ} = 82\,900 \pm 1500$ кал/моль рассчитана при оценке энтальпии твердого дикарида диспрозия сравнением с дикарибидом кальция.

Энтальпии реакций



равны $\Delta H_0^\circ = 64\,800 \pm 800$ кал/моль и $\Delta H_0^\circ = 38\,300 \pm 200$ кал/моль соответственно [27]. Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -22\,500$ кал/моль [36], а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^\circ = 435\,700$ кал/моль.

Идеальный газ

Дикарбид диспрозия (DyC_2). Молекулярный вес 186,522.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации дикарбидных молекул по реакции



равна $D_0^\circ = 133\,000 \pm 2800$ кал/моль, а энтальпия атомизации газообразного дикарида диспрозия $\Delta H_{at,0}^\circ = 272\,200 \pm 2200$ кал/моль [27].

Термодинамические функции. Величины приведенной свободной энергии молекул дикарида диспрозия рассчитаны при использовании оцененных молекулярных постоянных в работе [27] и приведены в табл. III.19.

Тетракарбид диспрозия (DyC_4). Молекулярный вес 210,545.

Характеристики реакций. Энтальпия атомизации тетракарбидной молекулы $\Delta H_{at,0}^\circ = 575\,900 \pm 5200$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^\circ = 172\,000 \pm 6000$ кал/моль [27].

Термодинамические функции. Величины приведенного потенциала газообразного тетракарбида диспрозия оценены в работе [27] и приведены в табл. III.19.

КАРБИДЫ ГОЛЬМИЯ

Конденсированное состояние

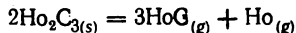
Полуторный карбид гольмия (Ho_2C_3). Молекулярный вес 365,894.

Структура. Полуторный карбид гольмия характеризуется объемноцентрированной кубической структурой с параметром решетки $a = 8,176$ Å [7].

Состав пара. Полагая, что пар полуторного карбида гольмия состоит только из атомов гольмия, авторы работы [29] получили уравнение температурной зависимости давления пара для температурного интервала 1600—2170 К:

$$\lg P = 7,34 - 22\,355/T.$$

Характеристики реакций. На основании измерений температурной зависимости давления пара рассчитаны энтальпия реакции



и энтальпия образования полуторного карбида гольмия, равные $\Delta H_{1885}^\circ = 102\,300$ кал/моль и $\Delta H_{f,298}^\circ = -11\,200$ кал/моль соответственно [29]. Энтальпия атомизации, рассчитанная на основании этой величины, составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 667\,700$ кал/моль.

Дикарбид гольмия (HoC_2). Молекулярный вес 188,952.

Структура. Дикарбид гольмия кристаллизуется в объемноцентрированную тетрагональную структуру типа CaG_2 с параметрами решетки $a =$

$= 3,643$; $c = 6,139 \text{ \AA}$ [7]. Температура плавления дикарбида гольмия больше 2560 К.

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом в температурных интервалах 1730—2560 К [27] и 2070—2450 К [16] установлено, что пар дикарбида гольмия состоит из атомов гольмия, дикарбидных и тетракарбидных молекул. Отношение интенсивностей ионных токов основных компонентов при 2360 К и энергии ионизирующих электронов 17 эВ составляет 1 : 0,004 : 0,00006 [16] и описывается в температурном интервале 2070—2450 К уравнением [27]

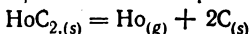
$$\lg I_{\text{HoC}_2} / I_{\text{Ho}} = 3,133 - 13\,333/T.$$

Температурная зависимость парциальных давлений гольмия и дикарбида гольмия выражается уравнениями [27]

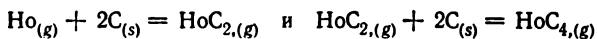
$$\lg P_{\text{Ho}} = (3,43 \pm 0,05) - (18\,470 \pm 100)/T,$$

$$\lg P_{\text{HoC}_2} = (6,63 \pm 0,16) - (32\,120 \pm 360)/T.$$

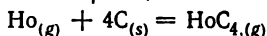
Характеристики реакций. Энтальпия реакции диссоциации



составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = 93\,000 \pm 5000$ кал/моль. Энтальпия реакций



$\Delta H_0 = 64\,500 \pm 1600$ кал/моль и $\Delta H_0^{\circ} = 37\,200 \pm 200$ кал/моль соответственно [27]. Энтальпия реакции

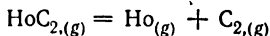


$\Delta H_0^{\circ} = 93\,000 \pm 12\,000$ кал/моль, а энтальпия образования дикарбида гольмия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -19\,800$ кал/моль [16]. Близкое значение энтальпии образования твердого дикарбида гольмия получено в работе [27]. — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -21\,000 \pm 1000$ кал/моль. Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 434\,700$ кал/моль.

Идеальный газ

Дикарбид гольмия (HoC₂). Молекулярный вес 188,952.

Характеристики реакций. Энтальпия реакции диссоциации



$D_0^{\circ} = 133\,000 \pm 2200$ кал/моль, энтальпия атомизации молекул дикарбида гольмия составляет $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 274\,700 \pm 1400$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H^{\circ} = 136\,000 \pm 5000$ кал/моль [27]. Эти величины в пределах ошибок измерений совпадают с данными работы [16].

Термодинамические функции. Величины приведенного потенциала газообразного дикарбида гольмия оценены в работе [27] и приведены в табл. III.19.

Тетракарбид гольмия (HoC₄). Молекулярный вес 212,975.

Характеристики реакций. Энтальпия атомизации молекул тетракарбида молекул гольмия составляет $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 576\,700 \pm 2300$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0} = 174 \pm 6000$ кал/моль [27].

Термодинамические функции. Величины приведенной свободной энергии тетракарбида гольмия оценены в работе [27] и приведены в табл. III.19.

КАРБИДЫ ЭРБИЯ

Конденсированное состояние

Дикарбид эрбия (ErC_2). Молекулярный вес 191,252.

Структура твердого дикарбида эрбия — объемноцентрированная, тетрагональная типа CaC_2 с параметрами решетки $a = 3,620$ и $c = 6,094$ Å [7]. При температуре 1270 К наблюдается $\alpha - \beta$ -переход. Температура плавления равна 2550 ± 60 К [8].

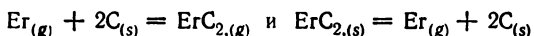
Состав пара. Масс-спектрометрическим исследованием [28] установлено, что пар дикарбида эрбия состоит в основном из атомов эрбия и молекул дикарбида. Отношение интенсивностей ионных токов, измеренное при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в температурном интервале 1755—2490 К, описывается уравнением

$$\lg I_{\text{ErC}_2} / I_{\text{Er}} = (6,225 \pm 0,231) - (12\,930 \pm 540) / T,$$

а температурная зависимость парциального давления эрбия выражается уравнением

$$\lg P = (4,567 \pm 0,039) = (20\,441 \pm 77) / T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия реакций



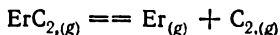
$\Delta H_0^\circ = 62\,600 \pm 2500$ кал/моль и $\Delta H_{298}^\circ = 101\,100$ кал/моль соответственно [28]. Стандартная теплота образования дикарбида эрбия — $\Delta H_{f,298}^\circ = -18\,500 \pm 400$ кал/моль, а по данным работы [36] $\Delta H_{f,298}^\circ = -26\,500$ кал/моль и, видимо, завышена.

Энтальпия атомизации, рассчитанная на основании данных [28], составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 436\,100$ кал/моль.

Идеальный газ

Дикарбид эрбия (ErC_2). Молекулярный вес 191,252.

Характеристики реакций. Энтальпия реакции диссоциации



$D_0^\circ = 135\,000 \pm 3200$ кал/моль, энтальпия атомизации молекул дикарбида эрбия $\Delta H_{at,0}^\circ = 276\,700 \pm 2700$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^\circ = 138\,000 \pm 10\,000$ кал/моль [28].

Термодинамические функции газообразных молекул дикарбида эрбия рассчитаны при использовании оцененных молекулярных характеристик в работе [28] и приведены в табл. III.20.

КАРБИДЫ ТУЛИЯ

Конденсированное состояние

Дикарбид тулия (TmC_2). Молекулярный вес 192,956.

Структура. Дикарбид тулия характеризуется объемноцентрированной тетрагональной структурой типа CaC_2 с параметрами решетки $a = 3,600$ и $c = 6,047$ Å [7]. Температура фазового перехода $\alpha - \beta - 1370$ К [6], а температура плавления дикарбида тулия 2450 К [8].

Состав пара. Парциальное давление тулия над дикарбидом описывается уравнением [32]

$$\lg P = (3,89 \pm 0,1) - (154\,458 \pm 148)/T.$$

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования твердого дикарида тулия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -23\,600 \pm 2000$ кал/моль [37]. Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 424\,500$ кал/моль.

КАРБИДЫ ИТТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Дикарибид иттербия (YbC₂). Молекулярный вес 197,062.

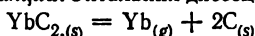
Структура. Дикарибид иттербия характеризуется объемноцентрированной тетрагональной структурой с параметрами решетки $a = 3,637$, $c = 6,109$ Å [7].

Энтропия твердого дикарида иттербия равна $S_{298}^{\circ} = 19,2 \pm 1,4$ кал/моль град [39].

Состав паров. Масс-спектрометрическим методом установлено, что в температурном интервале 1280—1485 К пары над системами Yb₂C₃ — YbC₂ и YbC₂ — С состоят практически из атомов иттербия (по оценке авторов, концентрация молекул дикарида иттербия по отношению к концентрации атомов иттербия $< 10^{-5}$) [30]. Давление пара над системой Yb₂C₃ — YbC₂ в десять раз выше, чем над системой YbC₂ — С и остается постоянным при фиксированной температуре вплоть до состава YbC₂, а затем резко уменьшается до равновесного давления над дикарибидом, температурная зависимость которого в интервале 1100—1550 К описывается уравнением [30]

$$\lg P = (4,147 \pm 0,110) - (11\,120 \pm 140)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия диссоциации дикарида иттербия



при средней температуре опытов составляет $\Delta H_{1325}^{\circ} = 50\,890 \pm 400$ кал/моль, а изменение энтропии $\Delta S_{1325}^{\circ} = 18,98 \pm 0,50$ кал/моль \times град [30]. Оценив термодинамические функции дикарида иттербия сравнением его с дикарибидом кальция, авторы [30] рассчитали $\Delta H_{298}^{\circ} = 54\,300 \pm 1000$ кал/моль и $\Delta S_{298}^{\circ} = 24,9 \pm 1,2$ кал/моль \times град реакции, а также энтальпию $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -18\,000 \pm 1000$ кал/мол, свободную энергию образования $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -18\,600$ кал/моль и энтропию $S_{298}^{\circ} = 19,2 \pm 1,4$ кал/моль \cdot град дикарида иттербия. Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 396\,700$ кал/моль.

Такое же значение стандартной энтальпии образования приведено в [39].

КАРБИДЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Дикарибид лютеция (LuC₂). Молекулярный вес 198,99.

Структура. Дикарибид лютеция имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку, изоструктурную с CaC₂ и параметрами ячейки $a =$

$= 3,563$; $c = 5,964 \text{ \AA}$ [7]. Температура $\alpha - \beta$ -фазового перехода 1773 K [6], а температура плавления 2503 K [31].

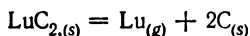
Состав пара. Пар дикарибида лютеция при температурах $2100 - 2600 \text{ K}$ состоит из атомов лютеция, дикарибидных и тетракарибидных молекул. Температурная зависимость парциального давления атомов лютеция в указанном температурном интервале описывается уравнением

$$\lg P_{\text{Lu}} = (4,55 \pm 0,10) - (26\,960 \pm 240)/T,$$

а отношение парциальных давлений дикарибидных молекул и атомов лютеция — уравнением [31]

$$\lg P_{\text{LuC}_2}/P_{\text{Lu}} = (3,61 \pm 0,06) - (1092 \pm 15)/T.$$

Характеристики реакций. Энтальпия диссоциации



при средней температуре опытов составляет $\Delta H_{2405}^{\circ} = 123\,400 \pm \pm 1100 \text{ кал/моль}$, а стандартная величина — $\Delta H_{298}^{\circ} = 127\,000 \pm 1200 \text{ кал/моль}$. Стандартная энтальпия образования дикарибид лютеция равна $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -28\,000 \pm 5000 \text{ кал/моль}$ [31]. Для перехода от среднетемпературных величин к стандартным авторы [31] применили сравнительный способ оценки энтальпии дикарибид лютеция, взяв за основу энтальпию дикарибид кальция.

Энтальпия атомизации, рассчитанная при использовании данных [31], составляет $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 472\,000 \text{ кал/моль}$.

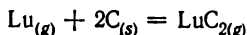
Идеальный газ

Дикарибид лютеция (LuC₂). Молекулярный вес $198,99$.

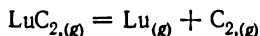
Энтальпия. По данным [31], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2480 \text{ кал/моль}$.

Энтропия. Стандартная энтропия $\text{LuC}_2 - S_{298}^{\circ} = 65,01 \text{ кал/моль} \times \times \text{град}$ [31].

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



определена на основании измерений отношения парциальных давлений газообразного лютеция и дикарибидных молекул в температурном интервале $2250 - 2500 \text{ K}$ и составляет $\Delta H_{2375}^{\circ} = 50\,000 \pm 700 \text{ кал/моль}$; $\Delta H_{298}^{\circ} = = 51\,700 \pm 700 \text{ кал/моль}$ [31]. Энергия диссоциации дикарибидных молекул по реакции



$\Delta H_0^{\circ} = 146\,000 \pm 5000 \text{ кал/моль}$, энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 288\,000 \pm 4000 \text{ кал/моль}$, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 153\,000 \pm \pm 5000 \text{ кал/моль}$ [31].

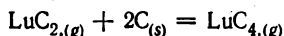
Термодинамические функции газообразных молекул дикарибид лютеция оценены в работе [31] и приведены в табл. III.21.

Тетракарбид лутеция (LuC₄). Молекулярный вес 223,01.

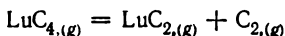
Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3700$ кал/моль рассчитана в работе [31].

Энтропия. Стандартная энтропия $\text{LuC}_4 - S_{298}^{\circ} = 73,71$ кал/моль \times град [31].

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



$\Delta H_0^{\circ} = 41\,000 \pm 4000$ кал/моль [31], энтальпия диссоциации тетракарбидных молекул по реакции



составляет $\Delta H_0^{\circ} = 151\,000 \pm 5000$ кал/моль, энтальпия атомизации

$\Delta H_{at,0}^{\circ} = 586\,000 \pm 9000$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 194\,000 \pm 7000$ кал/моль [31].

Термодинамические функции газообразных тетракарбидных молекул оценены в работе [31] и приведены в табл. III.22.

УГЛЕРОД

Конденсированное состояние

Графит, алмаз (C). Атомный вес 12,0115.

Структура. Графит обладает гексагональной структурой и является стабильной формой углерода при давлении 1 атм. Графит сублимирует без плавления при атмосферном давлении. При давлении 8900 атм температура плавления углерода составляет 4100 К, а при давлении 69 100 атм — 4600 К. Энтальпия плавления графита при 4600 К равна $25\,000 \pm 2500$ кал/г-атом. Алмаз, стабильная форма углерода при 1 атм до 1200 К, характеризуется гранцентрированной кубической структурой с параметрами решетки $a = 3,56676$ Å. Энтальпия превращения алмаза в графит $\Delta H_0^{\circ} = 580$ кал/г-атом [33].

Теплоемкость. Обзор работ по низкотемпературной теплоемкости в интервале 0,3—300 К, использованных при расчете термодинамических функций графита и алмаза, приведен в работе [33]. Для графита $C_{p,298} = 2,04$ кал/г-атом \cdot град, а для алмаза $C_{p,298} = 1,46$ кал/г-атом \cdot град.

Энтальпия. Стандартная энтальпия графита $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 252$ кал/г-атом, а алмаза $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 125$ кал/г-атом [33].

Энтропия. Стандартная энтропия графита $S_{298}^{\circ} = 1,37 \pm 0,01$ кал/г-атом \cdot град, а алмаза $S_{298}^{\circ} = 0,57 \pm 0,01$ кал/г-атом \cdot град [33].

Состав пара. При температурах ниже 2000 К основным компонентом пара являются атомы углерода, хотя в заметном количестве присутствуют и молекулы C₂ и C₃. При температурах 2100—4200 К основным компонентом пара становятся молекулы C₃ и в заметных количествах появляются молекулы C₄ и C₅ (до 16%). С ростом температуры состав паров графита усложняется [33].

Характеристики реакций. Сублимация графита в соответствии с различными реакциями характеризуется следующими величинами [33]:

| Реакция | ΔH_{298}° |
|--------------------------|--------------------------|
| $C_{(s)} = C_{(g)}$ | 171 290 \pm 500 |
| $C_{(s)} = 1/2 C_{2(g)}$ | 100 108 \pm 650 |
| $C_{(s)} = 1/3 C_{3(g)}$ | 63 102 \pm 1000 |
| $C_{(s)} = 1/4 C_{4(g)}$ | 59 455 \pm 1500 |
| $C_{(s)} = 1/5 C_{5(g)}$ | 47 415 \pm 1200 |

Термодинамические функции графита и алмаза заимствованы из справочника [33] и приведены в табл. III.23 и III.24.

Идеальный газ

Термодинамические характеристики углерода в состоянии идеального газа заимствованы из справочников [33, 40].

Атомарный углерод (C). Атомный вес 12,01115.

Теплоемкость атомарного углерода при 298 К

$$C_{p,298} = 4,980 \pm 0,001 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град [33].}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1562 \text{ кал/г-атом [33].}$

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного атомарного углерода $S_{298}^{\circ} = 37,760 \pm 0,005 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град [33].}$

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 171 290 \text{ кал/г-атом}; \Delta S_{f,298}^{\circ} = 573,2 \text{ кал/г-атом}; \Delta G_{f,298}^{\circ} = 160 056 \text{ кал/г-атом [33].}$

Термодинамические функции атомарного углерода заимствованы из справочника [33] и приведены в табл. III.25.

Двухатомный углерод (C₂). Молекулярный вес 24,02230.

Теплоемкость газообразного двухатомного углерода при 298 К $C_{p,298} = 10,32 \pm 0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град [33].}$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2530 \pm 3 \text{ кал/моль [33].}$

Энтропия. Стандартная энтропия молекул $C_2 - S_{298}^{\circ} = 47,62 \pm \pm 0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град [33].}$

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования двухатомного газообразного углерода составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 200 216 \text{ кал/моль}; \Delta S_{f,298}^{\circ} = 671,52 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; \Delta G_{f,298}^{\circ} = 186 832 \text{ кал/моль [33],}$ а энергия диссоциации $D_0^{\circ} = 144 200 \pm 900 \text{ кал/моль [34].}$

Термодинамические функции газообразного двухатомного углерода заимствованы из справочника [33] и приведены в табл. III.26.

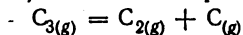
Трехатомный углерод (C₃). Молекулярный вес 36,03345.

Теплоемкость газообразного трехатомного углерода при 298 К $C_{p,298} = 9,39 \pm 0,20 \text{ кал/моль} \cdot \text{град [33].}$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2319 \pm 100 \text{ кал/моль [33].}$

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 50,70 \pm 0,20 \text{ кал/моль} \cdot \text{град [33].}$

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



$\Delta H_0^{\circ} = 179 000 \text{ кал/моль},$ а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 323 200 \pm \pm 3300 \text{ кал/моль [34].}$

Таблица III.1. Термодинамические функции твердого дикарбида иттрия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 15,104 | 15,104 | 1600 | 27 223 | 46,912 | 29,898 |
| 400 | 1683 | 20,498 | 16,290 | 1603 | 27 293 | 46,923 | 29,897 |
| 500 | 3508 | 24,526 | 17,510 | 1603 | 30 253 | 48,770 | 29,897 |
| 600 | 5437 | 27,755 | 18,693 | 1700 | 32 400 | 49,857 | 30,789 |
| 700 | 7428 | 30,511 | 19,900 | 1800 | 34 631 | 50,939 | 31,700 |
| 800 | 9465 | 32,931 | 21,100 | 1900 | 36 885 | 51,816 | 32,403 |
| 900 | 11 556 | 35,040 | 22,200 | 2000 | 39 155 | 52,878 | 33,300 |
| 1000 | 13 683 | 37,083 | 23,400 | 2100 | 41 459 | 53,945 | 34,203 |
| 1100 | 15 851 | 39,009 | 24,599 | 2200 | 43 771 | 54,994 | 35,098 |
| 1200 | 18 054 | 40,845 | 25,800 | 2300 | 46 105 | 55,946 | 35,900 |
| 1300 | 20 300 | 42,414 | 26,798 | 2400 | 48 455 | 56,906 | 36,701 |
| 1400 | 22 578 | 44,024 | 27,897 | 2500 | 50 837 | 57,835 | 37,500 |
| 1500 | 24 881 | 45,491 | 28,903 | | | | |

Примечание. $S_{298}^\circ = 15,104$ кал/моль·град.

Таблица III.2. Термодинамические функции газообразного дикарбида иттрия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 60,85 | 60,85 |
| 1800 | 20 350 | 91,25 | 79,94 |
| 1900 | 21 800 | 92,10 | 80,63 |
| 2000 | 23 260 | 92,92 | 81,29 |
| 2100 | 24 720 | 93,69 | 81,92 |
| 2200 | 26 180 | 94,43 | 82,53 |
| 2300 | 27 650 | 95,13 | 83,11 |
| 2400 | 29 110 | 95,80 | 83,67 |
| 2500 | 30 580 | 96,44 | 84,21 |
| 2600 | 32 050 | 97,06 | 84,73 |
| 2700 | 33 530 | 97,65 | 85,23 |
| 2800 | 35 000 | 98,22 | 85,72 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2500$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 60,85$ кал/моль·град.

Таблица III.3. Термодинамические функции газообразного тетракарбида иттрия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 71,29 | 71,29 |
| 1800 | 35 920 | 123,11 | 103,15 |
| 1900 | 38 520 | 124,62 | 104,35 |
| 2000 | 41 130 | 126,07 | 105,50 |
| 2100 | 43 750 | 127,43 | 106,60 |
| 2200 | 46 370 | 128,74 | 107,66 |
| 2300 | 49 000 | 129,98 | 108,68 |
| 2400 | 51 630 | 131,17 | 109,66 |
| 2500 | 54 270 | 132,32 | 110,61 |
| 2600 | 56 910 | 133,41 | 111,52 |
| 2700 | 59 550 | 134,47 | 112,41 |
| 2800 | 62 200 | 135,47 | 113,26 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3870$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 71,29$ кал/моль·град.

Т а б л и ц а III.4. Термодинамические функции твердого дикарбида лантана

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 17,011 | 17,011 | 1400 | 26 014 | 50,280 | 31,699 |
| 400 | 1814 | 22,940 | 18,405 | 1500 | 28 292 | 51,618 | 32,797 |
| 500 | 3729 | 27,158 | 19,700 | 1600 | 30 482 | 52,951 | 33,900 |
| 600 | 5741 | 30,672 | 21,103 | 1700 | 32 750 | 54,066 | 34,801 |
| 700 | 7849 | 33,614 | 22,401 | 1800 | 35 038 | 55,264 | 35,799 |
| 800 | 9986 | 36,693 | 24,211 | 1900 | 37 352 | 56,259 | 36,600 |
| 900 | 12 179 | 38,627 | 25,094 | 2000 | 39 682 | 57,341 | 37,500 |
| 1000 | 14 424 | 40,624 | 26,200 | 2100 | 42 036 | 58,318 | 38,301 |
| 1100 | 16 667 | 42,748 | 27,596 | 2200 | 44 408 | 59,285 | 39,099 |
| 1200 | 18 954 | 44,935 | 29,140 | 2300 | 46 802 | 60,157 | 39,808 |
| 1300 | 21 292 | 46,775 | 30,396 | 2400 | 49 222 | 61,107 | 40,598 |
| 1333 | 21 910 | 47,233 | 30,796 | 2500 | 51 654 | 62,070 | 41,408 |
| 1333 | 24 380 | 49,086 | 30,796 | | | | |

Примечание. $S_{298}^\circ = 17,011$ кал/моль град.

Т а б л и ц а III.5. Термодинамические функции газообразного дикарбида лантана

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 62,58 | 62,58 |
| 1800 | 21 680 | 94,31 | 82,27 |
| 1900 | 23 200 | 95,21 | 83,00 |
| 2000 | 24 710 | 96,05 | 83,69 |
| 2100 | 26 230 | 96,85 | 84,36 |
| 2200 | 27 740 | 97,61 | 85,00 |
| 2300 | 29 260 | 98,33 | 85,61 |
| 2400 | 30 770 | 99,02 | 86,20 |
| 2500 | 32 280 | 99,57 | 86,76 |
| 2600 | 33 790 | 100,31 | 87,31 |
| 2700 | 35 300 | 100,91 | 87,84 |
| 2800 | 36 810 | 102,00 | 88,35 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2480$ кал/моль, $S_{298}^\circ = 62,58$ кал/моль град.

Т а б л и ц а III.6. Термодинамические функции газообразного тетракарбида лантана

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 71,37 | 71,37 |
| 1800 | 37 140 | 123,89 | 103,26 |
| 1900 | 39 810 | 125,44 | 104,49 |
| 2000 | 42 480 | 126,91 | 105,67 |
| 2100 | 45 150 | 128,30 | 106,80 |
| 2200 | 47 820 | 129,62 | 107,88 |
| 2300 | 50 500 | 130,89 | 108,93 |
| 2400 | 53 170 | 132,08 | 109,93 |
| 2500 | 55 850 | 133,24 | 110,90 |
| 2600 | 58 530 | 134,35 | 111,84 |
| 2700 | 61 210 | 135,42 | 112,75 |
| 2800 | 63 890 | 136,44 | 113,62 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3700$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 71,37$ кал/моль град.

Таблица III.7. Термодинамические функции твердого дикарбида церия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 19,105 | 19,105 | 1400 | 29 272 | 56,309 | 35,400 |
| 400 | 3862 | 30,360 | 20,705 | 1500 | 31 591 | 57,661 | 36,600 |
| 500 | 5923 | 34,036 | 22,190 | 1600 | 33 932 | 58,910 | 37,703 |
| 600 | 8036 | 37,100 | 23,707 | 1700 | 36 291 | 60,046 | 38,698 |
| 700 | 10 240 | 39,831 | 25,203 | 1800 | 38 670 | 61,286 | 39,802 |
| 800 | 12 491 | 42,314 | 26,700 | 1900 | 41 085 | 62,334 | 40,710 |
| 900 | 14 798 | 44,619 | 28,177 | 2000 | 43 506 | 63,353 | 41,600 |
| 1000 | 17 117 | 46,827 | 29,710 | 2100 | 45 961 | 64,285 | 42,399 |
| 1100 | 19 497 | 48,928 | 31,204 | 2200 | 48 424 | 65,311 | 43,300 |
| 1200 | 21 890 | 50,943 | 32,702 | 2300 | 50 909 | 66,246 | 44,111 |
| 1300 | 24 329 | 52,715 | 34,000 | 2400 | 53 420 | 67,168 | 44,310 |
| 1373 | 26 119 | 54,022 | 34,999 | 2500 | 55 953 | 68,093 | 45,712 |
| 1373 | 28 659 | 55,872 | 34,999 | | | | |

Примечание. $S_{298}^\circ = 19,105$ кал/моль·град.

Таблица III.8. Термодинамические функции газообразного дикарбида церия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 64,09 | 64,09 |
| 1800 | 23 482 | 97,08 | 84,06 |
| 1900 | 25 212 | 98,11 | 84,84 |
| 2000 | 27 002 | 99,04 | 85,59 |
| 2100 | 28 792 | 100,02 | 86,31 |
| 2200 | 30 572 | 100,91 | 87,01 |
| 2300 | 32 352 | 101,75 | 87,68 |
| 2400 | 34 132 | 102,55 | 88,33 |
| 2500 | 35 902 | 103,31 | 88,95 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2468$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 64,09$ кал/моль·град.

Таблица III.9. Термодинамические функции газообразного тетракарбида церия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 72,78 | 72,78 |
| 1800 | 41 844 | 128,10 | 104,85 |
| 1900 | 43 784 | 129,18 | 106,14 |
| 2000 | 44 714 | 129,73 | 107,37 |
| 2100 | 47 664 | 131,26 | 108,56 |
| 2200 | 50 604 | 132,70 | 109,70 |
| 2300 | 53 544 | 134,08 | 110,80 |
| 2400 | 56 484 | 135,05 | 111,87 |
| 2500 | 59 424 | 136,66 | 112,89 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3676$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 72,78$ кал/моль·град.

Таблица III.10. Термодинамические функции твердого дикарбида празеодима

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 20,444 | 20,444 | 1408 | 28 397 | 57,350 | 37,182 |
| 400 | 1989 | 26,948 | 21,975 | 1500 | 30 580 | 58,647 | 38,260 |
| 500 | 4131 | 31,852 | 23,590 | 1600 | 32 928 | 59,910 | 39,330 |
| 600 | 6357 | 35,665 | 25,070 | 1700 | 35 393 | 61,111 | 40,292 |
| 700 | 8635 | 39,029 | 26,693 | 1800 | 37 828 | 62,377 | 41,361 |
| 800 | 10 957 | 41,849 | 28,153 | 1900 | 40 299 | 63,438 | 42,228 |
| 900 | 13 328 | 44,603 | 29,794 | 2000 | 42 776 | 64,578 | 43,190 |
| 1000 | 15 712 | 47,052 | 31,340 | 2100 | 45 278 | 65,442 | 43,881 |
| 1100 | 18 148 | 49,334 | 32,835 | 2200 | 47 797 | 66,547 | 44,821 |
| 1200 | 20 599 | 51,504 | 34,338 | 2300 | 50 348 | 67,771 | 45,881 |
| 1300 | 23 096 | 53,484 | 35,718 | 2400 | 52 925 | 69,010 | 46,958 |
| 1400 | 25 585 | 55,368 | 37,093 | 2500 | 55 604 | 70,060 | 47,818 |
| 1408 | 28 397 | 55,504 | 37,182 | | | | |

Примечание. $S_{298}^\circ = 20,444$ кал/моль·град.

Таблица III.11. Термодинамические функции газообразного дикарбида празеодима

| T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ |
|------|-------------------------|-------------|------------------------------|------|-------------------------|-------------|------------------------------|
| 2100 | 26 900 | 87,90 | 75,08 | 2400 | 31 300 | 89,84 | 76,80 |
| 2200 | 28 380 | 88,58 | 75,68 | 2500 | 31 770 | 90,05 | 77,34 |
| 2300 | 29 850 | 89,23 | 76,25 | | | | |

Таблица III.12. Термодинамические функции твердого дикарбида неодима

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 16,341 | 16,341 | 1423 | 28 463 | 56,703 | 36,706 |
| 400 | 1983 | 26,253 | 21,295 | 1500 | 30 270 | 57,780 | 37,600 |
| 500 | 4077 | 31,104 | 22,950 | 1600 | 32 646 | 59,104 | 38,700 |
| 600 | 6268 | 34,847 | 24,400 | 1700 | 35 030 | 60,308 | 39,702 |
| 700 | 8507 | 38,157 | 26,004 | 1800 | 37 444 | 61,603 | 40,801 |
| 800 | 10 797 | 40,999 | 27,503 | 1900 | 39 884 | 62,689 | 41,698 |
| 900 | 13 123 | 43,680 | 29,099 | 2000 | 42 330 | 63,865 | 42,700 |
| 1000 | 15 473 | 46,173 | 30,700 | 2100 | 44 810 | 65,274 | 43,936 |
| 1100 | 17 879 | 48,449 | 32,195 | 2200 | 47 308 | 65,905 | 44,401 |
| 1200 | 20 308 | 50,622 | 33,698 | 2300 | 49 838 | 67,170 | 45,501 |
| 1300 | 22 778 | 52,519 | 34,998 | 2400 | 52 374 | 68,431 | 46,608 |
| 1400 | 25 256 | 54,443 | 36,403 | 2500 | 54 922 | 69,467 | 47,498 |
| 1423 | 25 833 | 54,860 | 36,706 | | | | |

Примечание. $S_{298}^\circ = 16,341$ кал/моль·град.

Таблица III.13. Термодинамические функции газообразного дикарбида неодима

| T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ |
|------|-------------------------|-------------|------------------------------|------|-------------------------|-------------|------------------------------|
| 1600 | | | 72,4 | 2200 | 28 380 | 89,7 | 76,8 |
| 1800 | | | 74,0 | 2300 | 29 840 | 90,4 | 77,4 |
| 2000 | 25 480 | 88,1 | 75,4 | 2400 | 31 300 | 91,0 | 78,0 |
| 2100 | 26 930 | 88,9 | 76,1 | 2500 | 31 770 | 91,3 | 78,6 |

Таблица III.14. Термодинамические функции твердого дикарбида самария

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 18,612 | 18,612 | 1443 | 30 341 | 55,975 | 34,949 |
| 400 | 1076 | 22,785 | 20,095 | 1500 | 32 368 | 57,209 | 35,630 |
| 500 | 2323 | 26,216 | 21,570 | 1600 | 35 528 | 59,044 | 36,839 |
| 600 | 3866 | 29,480 | 23,037 | 1700 | 38 706 | 60,719 | 37,951 |
| 700 | 6488 | 33,779 | 24,510 | 1800 | 41 904 | 62,343 | 39,063 |
| 800 | 8919 | 37,134 | 25,985 | 1900 | 45 108 | 63,828 | 40,087 |
| 900 | 11 675 | 40,418 | 27,446 | 2000 | 48 338 | 65,299 | 41,130 |
| 1000 | 15 288 | 44,208 | 28,920 | 2100 | 51 584 | (66,654) | 42,090 |
| 1100 | 19 544 | 48,126 | 30,359 | 2200 | 55 426 | (68,244) | 43,050 |
| 1200 | 22 573 | 50,611 | 31,800 | 2300 | 59 260 | (69,720) | 43,955 |
| 1300 | 25 633 | 52,825 | 43,107 | 2400 | 63 110 | (71,156) | 44,860 |
| 1400 | 26 260 | 53,187 | 34,430 | 2500 | 66 972 | (72,504) | 45,715 |
| 1443 | 27 671 | 54,125 | 34,949 | 2600 | — | — | 46,570 |

Примечание. $S_{298}^\circ = 18,612$ кал/моль·град.

Таблица III.15. Термодинамические функции газообразного дикарбида европия

| T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ |
|------|-------------------------|-------------|------------------------------|------|-------------------------|-------------|------------------------------|
| 1800 | 22 790 | 87,50 | 74,84 | 2200 | 28 620 | 90,42 | 77,41 |
| 1900 | 24 240 | 88,29 | 75,53 | 2300 | 30 000 | 91,07 | 77,99 |
| 2000 | 25 690 | 89,03 | 76,18 | 2400 | 31 550 | 91,70 | 78,55 |
| 2100 | 27 160 | 89,74 | 76,81 | | | | |

Таблица III.16. Термодинамические функции твердого дикарбида гадолиния

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 17,201 | 17,201 | 1543 | 27 052 | 51,286 | 33,754 |
| 400 | 1823 | 23,158 | 18,600 | 1543 | 29 012 | 52,556 | 33,754 |
| 500 | 3764 | 27,528 | 20,000 | 1600 | 31 375 | 54,008 | 34,399 |
| 600 | 5816 | 31,090 | 21,397 | 1700 | 33 661 | 55,300 | 35,499 |
| 700 | 7912 | 34,003 | 22,700 | 1800 | 35 977 | 56,586 | 36,599 |
| 800 | 10 077 | 36,701 | 24,105 | 1900 | 38 309 | 57,762 | 37,599 |
| 900 | 12 278 | 39,048 | 25,406 | 2000 | 40 677 | 58,939 | 38,600 |
| 1000 | 14 497 | 41,297 | 26,800 | 2100 | 43 049 | 60,475 | 39,976 |
| 1100 | 16 780 | 43,454 | 28,199 | 2200 | 45 449 | 61,058 | 40,399 |
| 1200 | 19 084 | 45,505 | 29,602 | 2300 | 47 864 | 62,110 | 41,300 |
| 1300 | 21 420 | 47,280 | 30,803 | 2400 | 50 309 | 63,164 | 42,202 |
| 1400 | 23 799 | 49,099 | 32,100 | 2500 | 52 769 | 64,108 | 43,000 |
| 1500 | 26 026 | 50,647 | 33,297 | | | | |

Примечание. $S_{298}^\circ = 17,201$ кал/моль · град.

Таблица III.17. Термодинамические функции газообразного дикарбида гадолиния

| T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ |
|------|-------------------------|-------------|------------------------------|------|-------------------------|-------------|------------------------------|
| 2000 | 25 470 | 88,975 | 76,24 | 2300 | 29 830 | 91,010 | 78,04 |
| 2100 | 26 920 | 89,689 | 76,87 | 2400 | 31 290 | 91,628 | 78,59 |
| 2200 | 28 370 | 90,365 | 77,47 | | | | |

Таблица III.18. Термодинамические функции газообразного дикарида тербия

| T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ |
|------|-------------------------|-------------|------------------------------|------|-------------------------|-------------|------------------------------|
| 2000 | 25 460 | 88,97 | 76,24 | 2300 | 29 830 | 90,79 | 77,82 |
| 2100 | 26 920 | 89,69 | 76,87 | 2400 | 31 280 | 91,40 | 78,37 |
| 2200 | 28 370 | 90,37 | 77,47 | | | | |

Таблица III.19. Приведенный потенциал $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ газообразных карбидов диспрозия и гольмия

| T | DyC_2 | DyC_4 | HoC_2 | HoC_4 | T | DyC_2 | DyC_4 | HoC_2 | HoC_4 |
|------|---------|---------|---------|---------|------|---------|---------|---------|---------|
| 2000 | 77,79 | 95,62 | 77,83 | 95,66 | 2600 | 81,23 | 101,66 | 81,32 | 101,70 |
| 2100 | 78,43 | 96,72 | 78,47 | 96,76 | 2700 | 81,79 | 102,56 | 81,83 | 102,60 |
| 2200 | 79,04 | 97,78 | 79,08 | 97,82 | 2800 | 82,29 | 103,42 | 82,33 | 103,46 |
| 2300 | 79,63 | 98,80 | 79,67 | 98,84 | 2900 | 82,77 | 104,26 | 82,82 | 104,30 |
| 2400 | 80,20 | 99,79 | 80,24 | 99,83 | 3000 | 83,24 | 105,07 | 83,29 | 105,12 |
| 2500 | 80,75 | 100,74 | 80,79 | 100,78 | | | | | |

Таблица III.20. Термодинамические функции газообразного дикарида эрбия

| T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ |
|------|-------------------------|-------------|------------------------------|------|-------------------------|-------------|------------------------------|
| 1800 | 22 985 | 89,28 | 76,51 | 2300 | 30 630 | 93,03 | 79,71 |
| 1900 | 24 490 | 90,10 | 77,21 | 2400 | 32 185 | 93,69 | 80,28 |
| 2000 | 26 010 | 90,88 | 77,87 | 2500 | 33 750 | 94,33 | 80,83 |
| 2100 | 27 540 | 91,62 | 78,51 | 2600 | 35 330 | 94,94 | 81,35 |
| 2200 | 29 080 | 92,34 | 79,12 | 2700 | 36 910 | 95,55 | 81,88 |

Таблица III.21. Термодинамические функции газообразного дикарбида лютетия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 65,01 | 65,01 | 2300 | 30 550 | 101,62 | 88,37 |
| 2000 | 25 660 | 99,19 | 86,36 | 2400 | 32 185 | 102,37 | 88,96 |
| 2100 | 27 290 | 100,05 | 87,05 | 2500 | 33 825 | 103,08 | 89,55 |
| 2200 | 28 920 | 100,86 | 87,71 | 2600 | 35 470 | 103,76 | 90,12 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2480$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 65,01$ кал/моль·град.

Таблица III.22. Термодинамические функции газообразного тетракарбида лютетия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 73,71 | 73,71 | 2300 | 51 780 | 134,08 | 111,57 |
| 2000 | 43 420 | 129,94 | 108,23 | 2400 | 54 580 | 135,34 | 112,60 |
| 2100 | 46 200 | 131,39 | 109,39 | 2500 | 57 385 | 136,54 | 113,59 |
| 2200 | 48 990 | 132,77 | 110,50 | 2600 | 60 200 | 137,70 | 114,55 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3700$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 73,71$ кал/моль·град.

Таблица III.23. Термодинамические функции графита

| T | C | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_D | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 2,04 | 0 | 1,37 | 1,37 | 700 | 4,44 | 1372 | 4,14 | 2,18 |
| 400 | 2,85 | 250 | 2,09 | 1,46 | 800 | 4,74 | 1831 | 4,75 | 2,46 |
| 500 | 3,50 | 569 | 2,79 | 1,66 | 900 | 4,97 | 2318 | 5,32 | 2,75 |
| 600 | 4,04 | 947 | 3,48 | 1,91 | 1000 | 5,15 | 2824 | 5,85 | 3,03 |

| T | C_T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_D | $H_T - H_{298}$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------|-------------|----------------------------------|
| 1100 | 5,30 | 3347 | 6,35 | 3,31 | 2300 | 5,91 | 10 212 | 10,55 | 6,11 |
| 1200 | 5,43 | 3883 | 6,82 | 3,59 | 2400 | 5,96 | 10 807 | 10,80 | 6,30 |
| 1300 | 5,53 | 4432 | 7,26 | 3,85 | 2500 | 5,97 | 11 403 | 11,04 | 6,48 |
| 1400 | 5,61 | 4988 | 7,67 | 4,11 | 2600 | 5,99 | 12 002 | 11,28 | 6,66 |
| 1500 | 5,67 | 5552 | 8,06 | 4,36 | 2800 | 6,03 | 13 203 | 11,72 | 7,01 |
| 1600 | 6,72 | 6122 | 8,43 | 4,60 | 3000 | 6,06 | 14 412 | 12,14 | 7,34 |
| 1700 | 5,76 | 6696 | 8,78 | 4,84 | 3200 | 6,09 | 15 626 | 12,53 | 7,65 |
| 1800 | 5,80 | 7275 | 9,11 | 5,07 | 3400 | 6,12 | 16 847 | 12,90 | 7,95 |
| 1900 | 5,84 | 7857 | 9,42 | 5,29 | 3600 | 6,15 | 18 074 | 13,25 | 8,23 |
| 2000 | 5,87 | 8442 | 9,72 | 5,50 | 3800 | 6,18 | 19 307 | 13,58 | 8,51 |
| 2100 | 5,89 | 9029 | 10,01 | 5,71 | 4000 | 6,21 | 20 546 | 13,90 | 8,77 |
| 2200 | 5,91 | 9620 | 10,28 | 5,91 | | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 252$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 1,37$ кал/г-атом·град.

Таблица III.24 Гермодинамические функции алмаза

| T | C_D | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_D | $H_T - H_{298}$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 1,46 | 0 | 0,57 | 0,57 | 800 | 4,66 | 1700 | 3,65 | 1,52 |
| 400 | 2,45 | 200 | 1,14 | 0,64 | 900 | 4,93 | 2180 | 4,22 | 1,79 |
| 500 | 3,24 | 486 | 1,77 | 0,80 | 1000 | 5,16 | 2685 | 4,75 | 2,06 |
| 600 | 3,85 | 842 | 2,42 | 1,02 | 1100 | 5,38 | 3212 | 5,25 | 2,33 |
| 700 | 4,31 | 1251 | 3,05 | 1,26 | 1200 | 5,58 | 3760 | 5,73 | 2,60 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 152$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 0,57$ кал/г-атом·град.

Таблица III.25. Термодинамические функции атомарного углерода

| T | ρ_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|----------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,980 | 0 | 37,760 | 37,760 |
| 400 | 4,975 | 507 | 39,223 | 37,957 |
| 500 | 4,973 | 1004 | 40,333 | 38,325 |
| 600 | 4,971 | 1502 | 41,239 | 38,738 |
| 700 | 4,970 | 1999 | 42,006 | 39,152 |
| 800 | 4,970 | 2496 | 42,669 | 39,551 |
| 900 | 4,970 | 2993 | 43,255 | 39,931 |
| 1000 | 4,969 | 3490 | 43,778 | 40,290 |
| 1100 | 4,969 | 3986 | 44,252 | 40,629 |
| 1200 | 4,970 | 4483 | 44,684 | 40,949 |
| 1300 | 4,971 | 4980 | 45,082 | 41,252 |
| 1400 | 4,972 | 5478 | 45,451 | 41,540 |
| 1500 | 4,975 | 5975 | 45,794 | 41,812 |
| 1600 | 4,978 | 6473 | 46,115 | 42,071 |
| 1800 | 4,990 | 7469 | 46,702 | 42,553 |
| 2000 | 5,008 | 8469 | 47,228 | 42,995 |
| 2200 | 5,032 | 947 | 47,707 | 43,402 |
| 2400 | 5,061 | 10 482 | 48,146 | 43,779 |
| 2600 | 5,094 | 11 497 | 48,552 | 44,131 |
| 2800 | 5,130 | 12 520 | 48,931 | 44,461 |
| 3000 | 5,168 | 13 550 | 49,286 | 44,771 |
| 3200 | 5,206 | 14 587 | 49,621 | 45,064 |
| 3400 | 5,243 | 15 632 | 49,938 | 45,341 |
| 3600 | 5,279 | 16 684 | 50,238 | 45,605 |
| 3800 | 5,313 | 17 743 | 50,525 | 45,857 |
| 4000 | 5,345 | 18 809 | 50,798 | 46,097 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1562$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 37,76$ кал/г-атом · град.

Таблица III.26.
Термодинамические функции
двухатомных молекул углерода

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-G_T^\circ - H_{298}^\circ/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|--------------------------------|
| 298 | 10,32 | 0 | 47,62 | 47,62 |
| 400 | 9,48 | 1006 | 50,52 | 48,02 |
| 500 | 8,86 | 1920 | 52,58 | 48,74 |
| 600 | 8,60 | 2792 | 54,16 | 49,52 |
| 700 | 8,50 | 3646 | 55,48 | 50,28 |
| 800 | 8,50 | 4496 | 56,62 | 51,00 |
| 900 | 8,54 | 5346 | 57,62 | 51,68 |
| 1000 | 8,58 | 6202 | 58,52 | 52,32 |
| 1100 | 8,64 | 7062 | 59,34 | 52,92 |
| 1200 | 8,70 | 7930 | 60,10 | 53,5 |
| 1300 | 8,78 | 8804 | 60,80 | 54,02 |
| 1400 | 8,84 | 9684 | 61,44 | 54,54 |
| 1500 | 8,90 | 11 372 | 62,06 | 55,02 |
| 1600 | 8,98 | 11 466 | 62,64 | 55,48 |
| 1800 | 9,10 | 13 274 | 63,70 | 56,34 |
| 2000 | 9,26 | 15 110 | 64,66 | 57,12 |
| 2200 | 9,40 | 16 040 | 65,56 | 57,84 |
| 2400 | 9,54 | 18 872 | 66,38 | 58,52 |
| 2600 | 9,66 | 20 792 | 67,14 | 59,16 |
| 2800 | 9,78 | 22 736 | 67,86 | 59,76 |
| 3000 | 9,88 | 24 700 | 68,54 | 60,32 |
| 3200 | 9,96 | 26 684 | 69,18 | 60,86 |
| 3400 | 10,04 | 28 686 | 69,80 | 61,36 |
| 3600 | 10,12 | 30 704 | 70,36 | 61,84 |
| 3800 | 10,18 | 32 734 | 70,92 | 62,30 |
| 4000 | 10,24 | 34 778 | 71,44 | 62,76 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2530$
ал/моль; $S_{298}^\circ = 47,62$ кал/моль·град

Таблица III.27.
Термодинамические функции
трехатомных молекул углерода

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-G_T^\circ - H_{298}^\circ/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|--------------------------------|
| 298 | 9,39 | 0 | 50,70 | 50,70 |
| 400 | 10,32 | 1005 | 53,58 | 51,06 |
| 500 | 11,04 | 2073 | 55,98 | 51,81 |
| 600 | 11,61 | 207 | 58,05 | 52,68 |
| 700 | 12,12 | 4395 | 59,88 | 53,58 |
| 800 | 12,15 | 5628 | 61,50 | 54,48 |
| 900 | 12,87 | 6897 | 63,00 | 55,32 |
| 1000 | 13,14 | 8199 | 64,38 | 56,16 |
| 1100 | 13,38 | 9525 | 65,64 | 56,97 |
| 1200 | 13,56 | 10 872 | 66,81 | 57,75 |
| 1300 | 13,74 | 12 257 | 67,92 | 58,47 |
| 1400 | 13,86 | 13 614 | 68,94 | 59,19 |
| 1500 | 13,98 | 15 006 | 69,90 | 59,88 |
| 1600 | 14,07 | 16 410 | 70,80 | 60,54 |
| 1800 | 14,22 | 19 242 | 72,45 | 61,77 |
| 2000 | 14,34 | 22 098 | 73,98 | 62,91 |
| 2200 | 14,43 | 24 978 | 75,33 | 63,96 |
| 2400 | 14,52 | 27 87 | 76,59 | 64,98 |
| 2600 | 14,55 | 30 780 | 77,76 | 65,91 |
| 2800 | 14,61 | 33 696 | 78,84 | 66,81 |
| 3000 | 14,64 | 36 621 | 79,86 | 67,62 |
| 3200 | 14,67 | 39 555 | 80,79 | 68,43 |
| 3400 | 14,70 | 42 492 | 81,69 | 69,18 |
| 3600 | 14,73 | 45 432 | 82,53 | 69,90 |
| 3800 | 14,73 | 48 381 | 83,34 | 70,59 |
| 4000 | 14,76 | 51 330 | 84,09 | 71,25 |

Примеч: ис. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2319$
кал/моль; $S_{298}^\circ = 50,70$ кал/моль·град

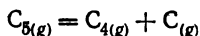
Пятиатомный углерод (C_5). Молекулярный вес 60,05575.

Теплоемкость газообразного пятиатомного углерода при 298 К $C_{p,298} = 18 \pm 3$ кал/моль·град [33].

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5400 \pm 1500$ кал/моль [33].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 74 \pm 8$ кал/моль·град [33].

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



$\Delta H_0^\circ = 171\,000$ кал/моль, а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^\circ = 614\,800 \pm \pm 6400$ кал/моль [34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spedding F. H., Gschneidner K., Daane A. H.* Crystal structure of rare-earth carbides. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, p. 4499—4503.
2. *Vickery R. C., Seadlacek R., Rubben A.* Rare-earth carbides. — J. Chem. Soc. 1959, 2, № 2, p. 498—503.
3. *Самсонов Г. В.* Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1963. — 398 с.
4. *Косолапова Т. Я.* Карбиды. — М.: Металлургия, 1969. — 299 с.
5. *Eash D. T., Carlson O. N.* Investigation of the thorium — yttrium system. — Trans. Amer. Soc. Metals, 1960, 52, № 2, p. 1097—1114.
6. *Gschneidner K. A., Kippenhan N.* Thermochemistry of rare-earth carbides, nitrides, and sulphides for steelmaking. — Jowa: Rare-Earth Inform. Center. 1971. — 27 p.
7. *Химическая термодинамика в цветной металлургии* / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, Ф. А. Кузнецов и др. — М.: Металлургия, 1975. — Т. 7. 295 с.
8. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенки В. В.* Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. — Киев Наук. думка, 1971. — 168 с.
9. *De Maria G., Guido M., Malaspina L., Pesce V.* Mass-spectrometry study of the yttrium-carbon system. — J. Chem. Phys., 1965, 43, № 12, p. 4449—4452
10. *Kohl F. I., Stearns C. A.* Vaporization thermodynamics of yttrium dicarbide-carbon system and dissociation energy of yttrium dicarbide and tetracarbide. — J. Chem. Phys., 1970, 52, № 12, p. 6310—6315.
11. *Gin-Ya Adachi, Yutaka Shibata, Kohei Ueho, Jiro Shiokawa.* Heats of the tetragonal-cubic transformation in rare-earth dicarbides and mixed rare-earth dicarbides solid solutions. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1976, 38, № 5, p. 1023—1026.
12. *Mott W. R.* The heat of combustion of YC_2 . — Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1958, 34, № 1, p. 255—258.
13. *Spedding F. H., Gschneidner K. A., Daane A. H.* The melting point of LaC_2 . — Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1959, 212, № 2, p. 192—196.
14. *Faircloth R. L., Flower R. H., Pummery F. C. W.* Vaporization of some rare-earth dicarbides. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, 30, № 2, p. 499—518.
15. *Stearns C. A., Kohl F. I.* Vaporization thermodynamics of lanthanum-carbide system: Mass-spectrometry determination of dissociation energy of LaC_2 , LaC_3 and LaC_4 . — J. Chem. Phys., 1971, 54, № 11, p. 5180—5192.
16. *Balducci G., Capabli A., De Maria G.* Tetracarbide molecules in the vapor phase over rare-earth — graphite systems. — J. Chem. Phys., 1965, 43, № 6, p. 2136—2137.
17. *Balducci G., Capabli A., De Maria G., Guido M.* Thermodynamics of rare earth-carbon system. I. The Cerium-carbon system. — J. Chem. Phys., 1969, 50, № 5, p. 1969—1974.
18. *Baker F. B., Huber E. J., Holley C. E.* Enthalpies of formation of cerium dioxide, cerium sesquicarbide and cerium dicarbide. — J. Chem. Thermodyn., 1971, 3, № 1, p. 77—79.
19. *Gingerich K.* Mass spectrometry evidence molecules UC and CeC and stability of the diatomic carbide molecules. — J. Chem. Phys., 1969, 50, № 5, p. 2255—2261.
20. *Filby E. E., Ames L. L.* Mass-spectrometric investigation of C₂-exchange reactions of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium with their dicarbides. — High Temp. Sci., 1971, 3, № 1, p. 41—48.
21. *De Maria G., Balducci G., Capabli A., Guido M.* High-temperature mass-spectrometric study of the system neodymium-carbon. — Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967, 7, № 8, p. 127—136.
22. *Cuthbert J., Faircloth R. L., Flowers R. H., Pummery F. C. W.* Vaporization of alkaline-earth and rare-earth metal dicarbides. — Proc. Brit. Ceram. Soc. 1967, 7, № 8, p. 155—173.
23. *Stout H. D., Hoenig C. L., Nordine P. C.* Knudsen cell studies of the vaporization of samarium dicarbide. — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, 52, № 3, p. 145—151.
24. *Gebelt R. E., Eick H. A.* Characteristics of the vaporization of the europium dicarbide. — J. Chem. Phys., 1966, 44, № 8, p. 2872—2883.
25. *Hoenig C. L., Stout M. D., Nordine P. C.* Knudsen cell studies of the vaporization of Gd and GdC_2 . — J. Amer. Ceram. Soc., 1967, 50, № 8, p. 385—392.
26. *Jackson D. D., Barton G. W., Krikorian O. H., Newburg R. S.* Vaporization of gadolinium and thorium dicarbides. — In: Thermodynamics of nuclear materials. Vienna: Intern. atomic energy agency, 1962, p. 529—548.
27. *Balducci G., Capabli A., De Maria G., Guido M.* Thermodynamics of rare-earth carbon system II. The holmium-carbon and dysprosium-carbon systems. — J. Chem., Phys., 1969, 51, № 7, p. 2871—2876.
28. *Balducci G., De Maria G., Guido M.* Thermodynamics of rare-earth-carbon systems. III. The erbium-carbon system. — J. Chem. Phys., 1969, 51, № 7, p. 2876.
29. *Wakefield G. F., Daane A. H., Spedding F. H.* Investigation of the holmium-carbon system. — Arizona: Rare-earth res., 1964, p. 749—753.

30. *Haschke I. M., Eick H. A.* Studies of the vaporization of ytterbium dicarbide.— *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, N 5, p. 1697—1703.
31. *Guido M., Balducci G., De Maria G.* Thermodynamics of rare-earth-carbon systems.— *J. Chem. Phys.*, 1972, 57, N 4, p. 1475—1479.
32. *Seiver R. L., Eick H. A.* Vapor pressure measurements in the $\text{SmC}_2\text{-C}$ and $\text{TmC}_2\text{-C}$ systems.— *Nucl. Sci. Abstr.*, 24, NIO, abstr. № 19494, p. 1935.
33. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al.*— Ames: Amer. soc. metals, 1973.— 610 p.
34. Энергия разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев.— М.: Наука, 1974.— 351 с.
35. *Balducci G., De Maria G., Guido M.* Mass-spectrometric determination of the dissociation energy of $\text{EuC}_2(\text{g})$.— *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, N 4, p. 1431—1433.
36. *Anderson I. S., Bagshaw D. N.* Thermodynamics studies on some rare-earth-dicarbides.— *Rev. Chim. miner.*, 1972, 9, N 1, p. 115—138.
37. *Kohl F. J., Stearns C. A.* Mass spectrometric determination of the dissociation energy of ScC_2 and ScC_4 .— *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, N 3, p. 1414—1416.
38. *Balducci G., Capabli A., De Maria G., Guido M.* Atomization energy of the NdC_4 molecule.— *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, N 11, p. 5275—5277.
39. *Ancey-Moret M. F., Deniel M. J.* Variation avec la temperature, de l'enthalpie libre de formation de certains carbures.— *Memoires Sci. rev. metallurg.*, 1973, 70, N 4, p. 301—317.

В отечественной и зарубежной литературе имеются обширные сведения о физических и физико-химических свойствах нитридов редкоземельных металлов, способах их получения и кристаллической структуре [1, 5]. До последнего времени эти исследования проводились для моонитридов редкоземельных металлов. Однако есть указания, что в системах Ln—N существуют и другие соединения [3].

Низкая химическая устойчивость нитридов редкоземельных металлов на воздухе существенно осложняет исследования их свойств. По-видимому, этим обусловлено крайне малое количество работ по изучению термодинамических характеристик нитридов редкоземельных металлов, посвященных в основном исследованию высокотемпературного испарения [4, 9, 11, 14].

Приведенные в этом разделе термодинамические функции моонитридов редкоземельных металлов получены на основании оцененных значений теплоемкости. Теплоемкость оценена как сумма вкладов за счет колебаний решетки, электронного газа, вклада по Шоттки, ангармонизма и магнитных превращений. Вклады в теплоемкость рассчитаны при использовании физических характеристик соединений на основании уравнений статистической физики и эмпирических соотношений.

В случае нитридов лантана и церия были обнаружены газообразные моонитриды, однако термодинамические характеристики этих газов, за исключением энергии диссоциации, не установлены.

НИТРИДЫ СКАНДИЯ

Конденсированное состояние

Моонитрид скандия (ScN). Молекулярный вес 58,963.

Структура. Моонитрид скандия кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 4,499 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [1]. Температура плавления моонитрида скандия составляет 2850 K [1].

Теплоемкость. В работе [1] для температурной зависимости теплоемкости моонитрида скандия в температурном интервале 298—2873 K рекомендуется уравнение

$$C_p = 11,59 + 1,23 \cdot 10^{-3}T - 2,08 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\text{а } C_{p,298} = 9,7 \pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} [22].$$

Энтропия. Оценочное значение энтропии моонитрида скандия $S_{298}^\circ = 9,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [1].

Характеристики реакций. Методом сжигания в калориметрической

бомбе в работе [5] определена энтальпия образования мононитрида скандия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -68\,200 \pm 5000$ кал/моль, в то же время, по оценке [19], $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -71\,200 \pm 400$ кал/моль. Энтальпия атомизации мононитрида скандия, по оценке [20], составляет $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 274\,500$ кал/моль.

НИТРИДЫ ИТТРИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид иттрия (YN). Молекулярный вес 102,912.

Структура. Мононитрид иттрия кристаллизуется в кубическую границентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 4,877$ Å [5].

Температура плавления $T_m \geq 2970$ К [5].

Энтропия. Оценочное значение энтропии мононитрида иттрия $S_{298}^{\circ} = 11,0$ кал/моль · град [1], что согласуется с данными [21] $S_{298}^{\circ} = 11,16$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия образования мононитрида иттрия определена методом сжигания в калориметрической бомбе и составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -71\,500 \pm 4000$ кал/моль [5], а по оценке [19], $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -71\,200 \pm 4000$ кал/моль. Энтальпия атомизации мононитрида иттрия по оценке [20] $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 286\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции мононитрида иттрия в температурном интервале 298—2500 К рассчитаны в работе [21] и приведены в табл. IV.1.

НИТРИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Мононитрид лантана (LaN). Молекулярный вес 152,917.

Структура. Мононитрид лантана кристаллизуется в кубическую границентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,301 \pm 0,002$ Å [2]. Температура плавления оценена в работе [6] и составляет 3160 К.

Теплоемкость. Результаты измерений низкотемпературной теплоемкости мононитрида лантана в диапазоне 1,2—273 К обобщены в работе [5]. На основании оценки физических характеристик авторы [6] рассчитали вклады в теплоемкость для мононитрида лантана, причем $C_{p,298}^{\circ} = 11,57$ кал/моль · град ($C_{p,298}^{\circ} = 10,9$ кал/моль · град для $\text{LaN}_{0,97}$ [22]).

Энтальпия оценена в работе [6] и составляет $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2290$ кал/моль (2170 кал/моль для $\text{LaN}_{0,97}$ [22]).

Энтропия. Стандартная энтропия мононитрида лантана $S_{298}^{\circ} = 14,93$ кал/моль · град (14,3 кал/моль · град для $\text{LaN}_{0,97}$ [22]).

Состав пара. Масс-спектрометрическим анализом состава пара при кнудсеновском режиме испарения в температурном интервале 1500—1900 К установлено, что в начальный период нагрева пар мононитрида лантана состоит из молекул N_2 , интенсивность ионного тока которых уменьшалась при изотермической выдержке до определенного предела. После достижения

постоянства интенсивности ионного тока азота в паре появлялись атомы лантана. В дальнейшем интенсивности ионных токов азота и лантана оставались постоянными вплоть до полного испарения образца. Отмеченное позволяет заключить, что мононитрид лантана обладает областью гомогенности. Причем нитрид предельного состава при фиксированной температуре диссоциирует на атомы лантана и молекулярный азот.

Характеристики реакций. Свободная энергия образования мононитрида лантана в температурном интервале 325—1100 К описывается уравнением [1] $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -72\,100 \pm 25,0 T$ кал/моль. Энтальпия образования мононитрида лантана оценена в работах [5; 19] и составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -71\,500 \pm 4000$ кал/моль, $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -72\,000 \pm 900$ кал/моль соответственно. Энтальпия атомизации мононитрида лантана, по оценке [20], равна $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 288\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции твердого мононитрида лантана рассчитаны в работе [6] на основании оценки вкладов в теплоемкость в температурном интервале 298—3100 К и приведены в табл. IV.2.

Идеальный газ

Мононитрид лантана (LaN). Молекулярный вес 152,917.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации мононитрида лантана определена масс-спектрометрическим методом в работе [9] и составляет $D_0^{\circ} = 135\,000 \pm 20\,000$ кал/моль.

НИТРИДЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид церия (CeN). Молекулярный вес 154,127.

Структура. Мононитрид церия кристаллизуется в кубическую границентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,018$ Å [1]. Температура плавления, измеренная в работе [8], составляет 2848 ± 20 К.

Теплоемкость. В работе [5] обобщены результаты измерений низкотемпературной теплоемкости мононитрида церия в диапазоне 1,3—273 К. На основании оценки физических характеристик рассчитаны вклады в теплоемкость для твердого мононитрида церия в интервале 298—2900 К, причем $C_{p,298}^{\circ} = 11,87$ кал/моль · град [6].

Энтальпия. В результате оценки в работе [6] получено значение энтальпии мононитрида церия $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2580$ кал/моль.

Энтропия. На основании оценок решеточного вклада в теплоемкость рассчитана стандартная энтропия мононитрида церия $S_{298}^{\circ} = 11,7$ кал/моль · град [1], а при учете магнитного вклада в теплоемкость и вклада за счет возбуждения 4f-электронов энтропия составит $S_{298}^{\circ} = 16,89$ кал/моль · град [6].

Характеристики реакций. Из результатов масс-спектрометрических исследований газовой фазы над системой Au—Ce—CeS—BN—C рассчитаны энтальпия образования и атомизации мононитрида церия — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -90\,100 \pm 4000$ кал/моль, $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 292\,000 \pm 8000$ кал/моль [9].

Температурная зависимость свободной энергии образования мононитрида церия описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = 78\,000 \pm 25,0 T \text{ кал/моль [1].}$$

Термодинамические функции твердого мононитрида церия рассчитаны на основании оценки вкладов в теплоемкость в температурном интервале 298—2900 К [6] и приведены в табл. IV.3.

Идеальный газ

Мононитрид церия (CeN). Молекулярный вес 154,127.

Характеристики реакций. На основании масс-спектрометрических исследований реакций в газовой фазе над системой Au—Ce—CeS—BN—C в работе [9] определены энергия диссоциации мононитрида церия и энтальпии реакций $2\text{CeN}_{(g)} = \text{N}_{2(g)} + \text{Ce}_{2(g)}$ $\Delta H_0^{\circ} = -36\,100$ кал/моль; $D_0^{\circ} = 122\,970$ кал/моль; $2\text{CeN}_{(g)} = 2\text{Ce}_{(g)} + \text{N}_{2(g)}$ $\Delta H_0^{\circ} = 23\,100$ кал/моль $D_0^{\circ} = 124\,050$ кал/моль. Энтальпия образования $\text{CeN}_{(g)}$ — $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 89\,692 \pm 5400$ кал/моль [22].

НИТРИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Мононитрид празеодима (PrN). Молекулярный вес 154,93.

Структура. Мононитрид празеодима кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,160$ Å [5]. Температура плавления твердого мононитрида празеодима оценена в работе [6] — 2990 К.

Теплоемкость. В работе [5] обобщены результаты измерений низкотемпературной теплоемкости мононитрида празеодима в диапазоне 1,7—270 К. На основании оценки физических характеристик в работе [6] оценены вклады в теплоемкость мононитрида празеодима в интервале 298—2900 К, причем $C_{p,298} = 11,63$ кал/моль · град.

Энтальпия. Графическим интегрированием температурной зависимости теплоемкости определена величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2740$ кал/моль [6].

Энтропия. Стандартная энтропия мононитрида празеодима оценена при использовании температурной зависимости теплоемкости в работе [6] и составляет $S_{298}^{\circ} = 17,40$ кал/моль · град.

Термодинамические функции твердого мононитрида празеодима рассчитаны на основании оценки теплоемкости в интервале 298—3000 К [6] и приведены в табл. IV.4.

НИТРИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Мононитрид неодима (NdN). Молекулярный вес 158,247.

Структура. Мононитрид неодима кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,151 \pm 0,002$ Å [2]. Температура плавления, оцененная сравнительным способом, составляет 3000 К [6].

Теплоемкость. Результаты измерений низкотемпературной теплоемкости моонитрида неодима в диапазоне 1,2—273 К обобщены в работе [5]. На основании оценки физических характеристик в работе [6] оценены вклады в теплоемкость для моонитрида неодима в интервале 298—3000 К, причем $C_{p,298} = 11,64$ кал/моль · град.

Энтальпия. Графическим интегрированием температурной зависимости теплоемкости определена величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2900$ кал/моль [6].

Энтропия. Стандартная энтропия моонитрида неодима оценена в работе [6] и составляет $S_{298}^{\circ} = 18,05$ кал/моль · град.

Термодинамические функции. В табл. IV.5 приведены термодинамические функции твердого моонитрида неодима, рассчитанные в работе [6] на основании оценки теплоемкости в интервале 298—3000 К.

НИТРИДЫ ПРОМЕТИЯ

Конденсированное состояние

Моонитрид прометия (PmN). Молекулярный вес 159,007.

Энтропия твердого моонитрида прометия оценена в работе [23] — $S_{298}^{\circ} = 17,2 \pm 1,0$ кал/моль · град.

НИТРИДЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

Моонитрид самария (SmN). Молекулярный вес 164,357.

Структура. Моонитрид самария кристаллизуется в кубическую графическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,046 \pm 0,002$ Å [2]. Температура плавления оценена в работе [6] и составляет 2930 К.

Теплоемкость. Данные по низкотемпературной теплоемкости моонитрида самария в диапазоне 1,7—270 К обобщены в работе [5]. Температурная зависимость теплоемкости моонитрида самария в интервале 1200—2100 К оценена сравнительным методом в работе [15].

$C_p = 11,3 + 1,35 \cdot 10^{-3} T$ кал/моль · град.

На основании оценки физических характеристик рассчитана теплоемкость моонитрида самария в интервале 298—2900 К [6]. В работе [6] получена величина $C_{p,298} = 10,99$ кал/моль · град.

Энтальпия. На основании данных по теплоемкости в работе [6] оценена величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2780$ кал/моль. В температурном интервале 1300—1800 К энтальпия моонитрида самария описывается уравнением [7]

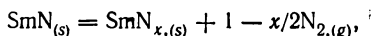
$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 8,954 T + 2,054 \cdot 10^{-3} T^2 - 1786 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия. Стандартная энтропия моонитрида самария, по оценке [15], $S_{298}^{\circ} = 17,6$ кал/моль · град. В работе [6] графическим интегрированием определена величина $S_{298}^{\circ} = 18,09$ кал/моль · град.

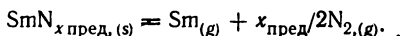
Состав пара. Масс-спектрометрическим методом в области температур 1250—1700 К установлено, что в начальной стадии опытов испарение моонитрида самария происходит за счет потери молекулярного азота [10].

После выдержки нитрида при высокой температуре и стабилизации интенсивности ионного тока N_2^+ в масс-спектрах появились ионы Sm^+ . Изложенное позволяет авторам [10] полагать, что нитрид самария имеет область гомогенности и диссоциирует в указанном температурном интервале. В работе [13] установлено, что при нагреве в вакууме в интервале 1250—1873 К нитрид самария теряет азот и переходит от исходного состава $SmN_{0,89}$ к составу $SmN_{0,8}$, который не изменяется до полного испарения образца. По данным [14, 15], конгруэнтное испарение нитрида самария отмечалось, начиная с состава $SmN_{0,98}$, причем наблюдалось уменьшение периода решетки по мере увеличения температуры прогрева, а в то же время изменения химического состава прогретых образцов не обнаружено.

Характеристики реакций. Из приведенных данных по составу пара [10] следует, что нитрид самария испаряется в две стадии: первая, в которой нитрид самария ведет себя как фаза переменного состава и переходит к соединению предельного состава области гомогенности



где $x_{пред} \leq x \leq 0,89$, и вторая — диссоциация соединения предельного состава



На основании масс-спектрометрических измерений в температурном интервале 1370—1600 К по второму закону термодинамики рассчитаны стандартные величины энтальпии диссоциации, атомизации и образования нитрида самария $SmN_{0,80}$: $\Delta H_{dis,298}^\circ = 154\,000 \pm 5000$ кал; $\Delta H_{at,298}^\circ = 245\,000 \pm 5000$ кал/моль; $\Delta H_{f,298}^\circ = -105\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Термодинамические функции твердого моонитрида самария рассчитаны на основании оценки вкладов в теплоемкость в интервале 298—3000 К и представлены в табл. IV.6.

НИТРИДЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Моонитрид европия (EuN). Молекулярный вес 165,967.

Структура. Моонитрид европия кристаллизуется в кубическую градиентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,014 \pm 0,002$ Å [2]. По оценке [6], температура плавления моонитрида европия составляет 2840 К.

Теплоемкость. В работе [5] обобщены результаты измерений низкой температурной теплоемкости моонитрида европия в диапазоне 1,7—270 К. На основании оценки физических характеристик рассчитаны вклады в теплоемкость для моонитрида европия в интервале 298—2800 К, причем $C_{p,298} = 12,31$ кал/моль · град [6].

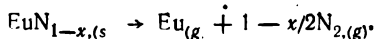
Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3400$ кал/моль оценена в работе [6].

Энтропия. Стандартная энтропия моонитрида европия составляет $S_{298}^\circ = 20,96$ кал/моль · град [6].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями испарения моонитрида европия в температурном интервале 1100—1875 К установлено наличие в паре N_2 , Eu и небольшого количества окиси [11].

Характеристики реакций. Авторы [11] полагают, что моонитрид европия имеет узкую область гомогенности и испаряется конгруэнтно

согласно реакции



Энтальпия реакции $\Delta H_{298} = 94\,000 \pm 6000$ кал

Стандартные энтальпия и энтропия образования мононитрида европия: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -52\,000 \pm 6000$ кал/моль, $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 51,9 \pm 3,1$ кал/моль \times град соответственно [11].

На основании этих данных в работе [22] рассчитаны свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -44\,183$ кал/моль и энтальпия атомизации мононитрида европия — $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 206\,959 \pm 6000$ кал/моль.

Термодинамические функции твердого мононитрида европия рассчитаны на основании оценки теплоемкости в интервале 298 — 2800 К [6] и приведены в табл. IV 7

НИТРИДЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид гадолия (GdN). Молекулярный вес 171,257.

Структура. Мононитрид гадолия кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 4,999 \pm 0,002$ Å [2]. Температура плавления мононитрида гадолия составляет 2910 К [6].

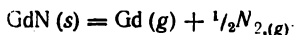
Теплоемкость. Сведения по низкотемпературной теплоемкости мононитрида гадолия в интервале 1,2—273 К обобщены в работе [5]. Авторы [6], оценив физические характеристики, рассчитали вклады в теплоемкость мононитрида гадолия и табулировали последнюю в интервале 298—2900 К, причем $C_{p,298}^{\circ} = 11,72$ кал/моль град ($9,6 \pm 0,2$ кал/моль \times град для $\text{GdN}_{0,89}$ [22])

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3170$ кал/моль рассчитана при использовании данных по температурной зависимости теплоемкости [6] ($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1950 \pm 30$ для $\text{GdN}_{0,89}$ [22]).

Энтропия. Стандартная энтропия мононитрида гадолия $S_{298}^{\circ} = 19,52$ кал/моль град [6] $15,4 \pm 0,3$ кал/моль град для $\text{GdN}_{0,89}$ [22]).

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями в интервале 1300—2390 К [12] установлено, что мононитрид гадолия испаряется конгруэнтно.

Характеристики реакций. В работе [12] показано, что мононитрид гадолия в температурном интервале 1300—2390 К диссоциирует по реакции



Энтальпия реакции $\Delta H_{298}^{\circ} = 174\,000 \pm 6000$ кал. Стандартные энтропия и энтальпия образования мононитрида гадолия составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -79\,000 \pm 6000$ кал/моль, $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 52,5 \pm 3,5$ кал/моль град [12]. По оценке [1], стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -75\,000$ кал/моль, что совпадает с данными [12]. Энтальпия атомизации мононитрида гадолия рассчитана в работе [22] — $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 286\,045 \pm 6000$ кал/моль.

Термодинамические функции определены графическим интегрированием температурной зависимости теплоемкости в интервале 298—2900 К и табулированы в табл. IV.8.

НИТРИДЫ ТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид тербия (TbN). Молекулярный вес 172,931.

Структура. Мононитрид тербия имеет кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 4,933 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2].

Теплоемкость мононитрида тербия при низких температурах измерена в работе [23], при этом получено $C_{p,298} = 11,6 \pm 0,2$ кал/моль град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2200 \pm 40$ кал/моль рассчитана из данных по измерению теплоемкости [23].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого мононитрида тербия $S_{298}^{\circ} = 16,4 \pm 0,3$ кал/моль град [23].

НИТРИДЫ ДИСПРОЗИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид диспрозия (DyN). Молекулярный вес 176,507.

Структура. Мононитрид диспрозия кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 4,905 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2].

Теплоемкость мононитрида диспрозия при низких температурах измерена в работе [23]. $C_{p,298} = 11,3 \pm 0,3$ кал/моль град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2200 \pm 50$ кал/моль рассчитана из данных по измерению теплоемкости [23].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого мононитрида диспрозия $S_{298}^{\circ} = 16,9 \pm 0,3$ кал/моль град [23].

Характеристики реакций. В работе [1] оценена энтальпия образования мононитрида диспрозия $-\Delta H_{f,298}^{\circ} = -75\,000$ кал/моль.

НИТРИДЫ ГОЛЬМИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид гольмия (HoN). Молекулярный вес 178,937.

Структура. Мононитрид гольмия кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 4,874 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2].

Теплоемкость. Сведения по низкотемпературной теплоемкости мононитрида гольмия в интервале 1,7—270 К обобщены в работе [5]. Температурная зависимость теплоемкости в интервале 1200—2100 К оценена сравнительным методом в работе [15] и описывается уравнением

$$C_p = 11,4 + 1,35 \cdot 10^{-5} T \text{ кал/моль град.}$$

$$C_{p,298} = 11,3 \pm 0,2 \text{ кал/моль град [23].}$$

Энтальпия. Величина $H'_{298} - H'_0 = 2260 \pm 30$ кал/моль рассчитана из данных по измерению теплоемкости [23].

Энтропия. По оценке [15], стандартная энтропия моонитрида гольмия равна $S_{298}^\circ = 19,0$ кал/моль град.

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что в температурном интервале 1400—2116 К моонитрид гольмия диссоциирует на атомарный гольмий и молекулярный азот [12].

Характеристики реакций. Стандартные энтальпии образования моонитрида гольмия составов $\text{HoN}_{0,98}$ и HoN рассчитаны по второму закону термодинамики и равны: $\Delta H_{f,298}^\circ = -84\,000 \pm 5000$ кал/моль, $\Delta H_{f,298}^\circ = -85\,700 \pm 5000$ кал/моль соответственно [12].

Авторы [12] определили стандартную энтальпию испарений и стандартную энтропию образования: $\Delta H_{i,298}^\circ = 157\,000 \pm 6000$ кал/моль, $\Delta S_{f,298}^\circ = 53,6 \pm 3,7$ кал/моль град.

На основании этих данных в работе [22] рассчитаны свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^\circ = -78\,192$ кал/моль и энтальпия атомизации моонитрида гольмия — $\Delta H_{at,0} = 269\,079 \pm 6000$ кал/моль.

НИТРИДЫ ЭРБИЯ

Конденсированное состояние

Моонитрид эрбия (ErN). Молекулярный вес 181,267.

Структура. Моонитрид эрбия кристаллизуется в кубическую гранцентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 4,839 \pm 0,002$ Å [2].

Теплоемкость. Сведения по низкотемпературной теплоемкости моонитрида эрбия в интервале 1,7—270 К обобщены в работе [5]. Температурная зависимость теплоемкости моонитрида эрбия в интервале 1200—2100 К оценена сравнительным методом в работе [15]

$$C_p = 11,3 + 1,35 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

$$C_{p,298} = 11,4 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} [23].$$

Энтальпия. Величина $H'_{298} - H'_0 = 2210 \pm 50$ кал/моль рассчитана из данных по измерению теплоемкости [23].

Энтропия. В работе [15] проведена оценка энтропии моонитрида эрбия — $S_{298}^\circ = 18,5$ кал/моль град.

Характеристики реакций. Энтальпия испарения моонитрида эрбия состава $\text{ErN}_{0,98} - \Delta H_{v,298}^\circ = 159\,600 \pm 500$ кал/моль [15], а энтальпии образования моонитридов эрбия составов $\text{ErN}_{0,98}$ и $\text{ErN}_{1,0}$ равны: $\Delta H_{f,298}^\circ = -83\,800 \pm 5000$ кал/моль, $\Delta H_{f,298}^\circ = -85\,500 \pm 5000$ кал/моль соответственно [15]. На основании этих данных в работе [22] рассчитаны свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^\circ = -78\,674$ кал/моль и энтальпия атомизации моонитрида эрбия — $\Delta H_{at,298}^\circ = 273\,579 \pm 5000$ кал/моль.

По оценке [1], энтальпия образования моонитрида эрбия $\Delta H_{f,298}^\circ = -75\,000$ кал/моль занижена.

НИТРИДЫ ТУЛИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид тулия (TmN). Молекулярный вес 182,941.

Структура. Мононитрид тулия имеет кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 4,809 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2].

Теплоемкость мононитрида тулия при низких температурах измерена в работе [23]. $C_{p,298} = 11,5 \pm 0,2$ кал/моль град.

Энтальпия. Величина $H'_{298} - H'_0 = 2280 \pm 50$ кал/моль рассчитана из данных по измерению теплоемкости [23].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого мононитрида тулия $S_{298}^c = 16,8 \pm 0,3$ кал/моль град [23].

НИТРИДЫ ИТТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид иттербия (YbN). Молекулярный вес 187,047.

Структура. Мононитрид иттербия кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 4,786 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2].

Теплоемкость. В работе [5] обобщены сведения по низкотемпературной теплоемкости мононитрида иттербия в диапазоне 1,7—270 К. Температурная зависимость теплоемкости мононитрида иттербия оценена сравнительным методом в работе [15] и составляет

$$C_p = 13,6 + 1,35 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{p,298} = 11,7 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} [23]$$

Энтальпия. Величина $H'_{298} - H'_0 = 2750 \pm 50$ кал/моль рассчитана из данных по измерению теплоемкости [23].

Энтропия. Стандартная энтропия мононитрида иттербия, по оценке [15], равна $S_{298} = 16,0$ кал/моль град.

Характеристики реакций. Стандартные энтальпии образования мононитридов иттербия состава $\text{YbN}_{0,98}$ и $\text{YbN}_{1,0}$ равны: $\Delta H'_{f,298} = -85\,700 \pm 5000$ кал/моль, $\Delta H'_{f,298} = -87\,400 \pm 5000$ кал/моль соответственно [15].

Энтальпия испарения мононитрида иттербия состава $\text{YbN}_{0,98} - \Delta H'_{v,298} = 121\,000 \pm 5000$ кал/моль [15]. Величина энтальпии образования мононитрида иттербия, по оценке [1], $\Delta H'_{f,298} = -75\,000$ кал/моль занижена.

На основании данных [15] в работе [22] рассчитаны свободная энергия образования $\Delta G'_{f,298} = -79\,386$ кал/моль и энтальпия атомизации твердого мононитрида иттербия $\Delta H'_{at,0} = 235\,469 \pm 5000$ кал/моль.

НИТРИДЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Мононитрид лютеция (LuN). Молекулярный вес 188,974.

Структура. Мононитрид лютеция кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 4,766 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [2].

Таблица IV.1. Термодинамические функции твердого монокристаллического нитрида

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 11,16 | 11,16 | 1500 | 13 777 | 30,36 | 21,18 |
| 400 | 1178 | 15,77 | 12,82 | 1600 | 15 008 | 31,05 | 21,67 |
| 500 | 2256 | 18,17 | 13,66 | 1700 | 16 258 | 31,71 | 22,15 |
| 600 | 3346 | 20,14 | 14,56 | 1800 | 17 516 | 32,37 | 22,64 |
| 700 | 4530 | 21,96 | 15,49 | 1900 | 18 923 | 33,28 | 23,32 |
| 800 | 5701 | 23,53 | 16,40 | 2000 | 20 332 | 33,96 | 23,79 |
| 900 | 6868 | 24,89 | 17,26 | 2100 | 21 753 | 34,74 | 24,33 |
| 1000 | 8020 | 26,11 | 18,09 | 2200 | 23 166 | 35,40 | 24,87 |
| 1100 | 9156 | 27,18 | 18,86 | 2300 | 23 580 | 36,60 | 25,91 |
| 1200 | 10 227 | 28,08 | 19,56 | 2400 | 26 016 | 37,22 | 26,38 |
| 1300 | 11 401 | 28,87 | 20,10 | 2500 | 27 443 | 37,84 | 26,86 |
| 1400 | 12 568 | 29,69 | 20,71 | | | | |

Примечание. $S_{298}^\circ = 11,16$ кал/г-атом · град.

Таблица IV.2. Термодинамические функции твердого монокристаллического нитрида лантана

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,57 | 0 | 14,93 | 14,93 |
| 400 | 12,06 | 1194 | 18,56 | 15,58 |
| 500 | 12,34 | 2424 | 21,31 | 16,46 |
| 600 | 12,57 | 3686 | 23,61 | 17,47 |
| 700 | 12,78 | 4968 | 25,62 | 18,52 |
| 800 | 12,92 | 6232 | 27,38 | 19,59 |
| 900 | 13,11 | 7548 | 28,93 | 20,54 |
| 1000 | 13,26 | 8880 | 30,35 | 21,47 |
| 1100 | 13,43 | 10 229 | 31,34 | 22,04 |
| 1200 | 13,60 | 11 600 | 32,46 | 22,79 |
| 1300 | 13,74 | 12 988 | 33,51 | 23,52 |
| 1400 | 13,89 | 14 398 | 34,48 | 24,20 |
| 1500 | 14,04 | 15 825 | 35,41 | 24,86 |
| 1600 | 14,19 | 17 266 | 36,27 | 25,48 |
| 1700 | 14,35 | 18 726 | 37,12 | 26,11 |
| 1800 | 14,49 | 20 200 | 37,89 | 26,67 |
| 1900 | 14,56 | 21 688 | 38,65 | 27,24 |
| 2000 | 14,77 | 23 096 | 39,36 | 27,81 |
| 2100 | 14,96 | 24 627 | 40,07 | 28,34 |
| 2200 | 15,11 | 26 170 | 40,79 | 28,90 |

Таблица IV.3. Термодинамические функции твердого монокристаллического нитрида церия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,87 | 0 | 16,89 | 16,89 |
| 400 | 12,52 | 1202 | 20,43 | 17,43 |
| 500 | 13,03 | 2474 | 23,39 | 18,44 |
| 600 | 13,57 | 3812 | 25,73 | 19,38 |
| 700 | 14,14 | 5198 | 27,79 | 20,36 |
| 800 | 14,56 | 6654 | 28,62 | 21,30 |
| 900 | 15,08 | 8120 | 31,31 | 22,29 |
| 1000 | 15,56 | 9616 | 32,96 | 23,34 |
| 1100 | 15,92 | 11 156 | 34,50 | 24,36 |
| 1200 | 16,28 | 12 717 | 35,83 | 25,23 |
| 1300 | 16,61 | 14 324 | 37,10 | 26,08 |
| 1400 | 16,92 | 15 972 | 38,34 | 26,93 |
| 1500 | 17,20 | 17 644 | 39,61 | 27,85 |
| 1600 | 17,48 | 19 358 | 40,69 | 28,59 |
| 1700 | 17,73 | 21 118 | 41,70 | 29,28 |
| 1800 | 17,98 | 22 790 | 42,76 | 30,10 |
| 1900 | 18,15 | 24 700 | 43,67 | 30,57 |
| 2000 | 18,49 | 26 686 | 44,59 | 31,25 |
| 2100 | 18,74 | 28 348 | 45,46 | 31,96 |
| 2200 | 18,99 | 30 208 | 46,32 | 32,59 |

Продолжение табл. IV.2.

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 2300 | 15,25 | 27 714 | 41,49 | 29,44 |
| 2400 | 15,40 | 29 289 | 42,13 | 29,93 |
| 2500 | 15,54 | 30 879 | 42,72 | 30,37 |
| 2600 | 15,69 | 32 494 | 43,39 | 30,89 |
| 2700 | 15,88 | 34 109 | 43,95 | 31,32 |
| 2800 | 16,03 | 35 734 | 44,65 | 31,89 |
| 2900 | 16,18 | 37 494 | 45,25 | 32,32 |
| 3000 | 16,37 | 39 139 | 46,85 | 33,81 |
| 3100 | 16,42 | 40 794 | 47,40 | 34,24 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c =$
 $= 2290$ кал/моль; $S_{298}^c = 14,93$ кал/моль \times
 X град.

Таблица IV.4.
 Термодинамические функции
 твердого моонитрида празеодима

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 11,63 | 0 | 17,40 | 17,40 |
| 400 | 12,18 | 1216 | 21,03 | 17,99 |
| 500 | 12,61 | 2457 | 24,00 | 19,09 |
| 600 | 13,04 | 3746 | 26,38 | 20,14 |
| 700 | 13,44 | 5074 | 28,41 | 21,16 |
| 800 | 13,83 | 6442 | 30,33 | 22,28 |
| 900 | 14,16 | 7840 | 32,01 | 23,30 |
| 1000 | 14,52 | 9258 | 33,52 | 24,26 |
| 1100 | 14,75 | 10 708 | 34,95 | 25,22 |
| 1200 | 15,01 | 12 171 | 35,94 | 25,80 |
| 1300 | 15,23 | 13 677 | 37,42 | 26,90 |
| 1400 | 15,44 | 15 201 | 38,54 | 27,68 |
| 1500 | 15,58 | 16 742 | 39,49 | 28,33 |
| 1600 | 15,76 | 18 309 | 40,51 | 29,07 |
| 1700 | 15,90 | 19 899 | 41,46 | 29,76 |
| 1800 | 16,09 | 21 512 | 42,47 | 30,52 |
| 1900 | 16,11 | 23 125 | 43,22 | 31,05 |
| 2000 | 16,35 | 24 758 | 43,59 | 31,21 |

Продолжение табл. IV.3.

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 2300 | 19,25 | 32 094 | 47,17 | 33,22 |
| 2400 | 19,50 | 34 026 | 47,91 | 33,73 |
| 2500 | 19,75 | 35 968 | 48,70 | 34,31 |
| 2600 | 20,00 | 37 942 | 49,45 | 34,86 |
| 2700 | 20,31 | 39 810 | 50,15 | 35,41 |
| 2800 | 20,58 | 41 936 | 50,85 | 35,87 |
| 2900 | 20,85 | 43 956 | 51,54 | 36,38 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c =$
 $= 2580$ кал/моль; $S_{298}^c = 16,89$ кал/моль \times
 X град.

Таблица IV.5.
 Термодинамические функции
 твердого моонитрида неодима

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 11,64 | 0 | 18,05 | 18,05 |
| 400 | 12,23 | 1240 | 21,51 | 18,41 |
| 500 | 12,68 | 2460 | 24,26 | 19,34 |
| 600 | 13,16 | 3762 | 26,61 | 20,34 |
| 700 | 13,60 | 5104 | 28,66 | 21,37 |
| 800 | 13,94 | 6448 | 30,51 | 22,45 |
| 900 | 14,27 | 7864 | 32 13 | 23,39 |
| 1000 | 14,55 | 9296 | 33,60 | 24,30 |
| 1100 | 14,79 | 10 765 | 34,97 | 25,19 |
| 1200 | 15,01 | 12 260 | 36,24 | 26,03 |
| 1300 | 15,20 | 13 774 | 37,46 | 26,87 |
| 1400 | 15,35 | 15 306 | 38,57 | 27,64 |
| 1500 | 15,50 | 16 851 | 39,61 | 28,38 |
| 1600 | 15,64 | 18 412 | 40,57 | 29,06 |
| 1700 | 15,80 | 19 982 | 41,52 | 29,77 |
| 1800 | 15,92 | 21 556 | 42,41 | 30,43 |
| 1900 | 15,98 | 23 164 | 43,28 | 31,09 |
| 2000 | 16,19 | 24 682 | 44,18 | 31,84 |

Продолжение табл. IV.4

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2100 | 16,50 | 26 414 | 44,86 | 32,28 |
| 2200 | 16,66 | 28 074 | 45,61 | 32,85 |
| 2300 | 16,77 | 29 747 | 46,40 | 33,47 |
| 2400 | 16,93 | 31 448 | 47,11 | 34,01 |
| 2500 | 17,08 | 33 159 | 47,90 | 34,64 |
| 2600 | 17,25 | 34 881 | 48,55 | 35,14 |
| 2700 | 17,37 | 36 624 | 49,19 | 35,63 |
| 2800 | 17,53 | 38 378 | 49,80 | 36,09 |
| 2900 | 17,97 | 40 133 | 50,38 | 36,54 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2740$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 17,40$ кал/моль \times
 \times град

Таблица IV.6.
 Термодинамические функции
 твердого монокристалла самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 10,99 | 0 | 18,09 | 18,09 |
| 400 | 12,22 | 1204 | 21,61 | 18,60 |
| 500 | 13,06 | 2484 | 24,46 | 19,49 |
| 600 | 13,61 | 3846 | 26,91 | 20,50 |
| 700 | 13,99 | 5218 | 29,02 | 21,56 |
| 800 | 14,29 | 6612 | 30,93 | 22,67 |
| 900 | 14,45 | 8048 | 32,63 | 23,69 |
| 1000 | 14,61 | 9490 | 34,16 | 24,67 |
| 1100 | 14,74 | 10 949 | 35,57 | 25,62 |
| 1200 | 14,88 | 12 424 | 36,87 | 26,52 |
| 1300 | 15,01 | 13 918 | 38,07 | 27,36 |
| 1400 | 15,13 | 15 418 | 39,18 | 28,17 |
| 1500 | 15,21 | 17 006 | 40,23 | 29,03 |
| 1600 | 15,35 | 18 546 | 41,21 | 29,62 |
| 1700 | 15,49 | 20 090 | 42,15 | 30,34 |
| 1800 | 15,62 | 21 648 | 43,03 | 31,00 |
| 1900 | 15,72 | 23 116 | 43,88 | 31,71 |

Продолжение табл. IV.5.

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2100 | 16,32 | 26 313 | 44,96 | 32,43 |
| 2200 | 16,46 | 27 946 | 45,71 | 33,01 |
| 2300 | 16,60 | 29 600 | 46,48 | 33,62 |
| 2400 | 16,74 | 31 255 | 47,22 | 34,20 |
| 2500 | 16,89 | 32 325 | 47,94 | 34,77 |
| 2600 | 17,03 | 34 600 | 48,65 | 35,34 |
| 2700 | 17,19 | 36 295 | 49,30 | 35,86 |
| 2800 | 17,33 | 37 990 | 49,94 | 36,37 |
| 2900 | 17,48 | 39 820 | 50,54 | 36,81 |
| 3000 | 17,63 | 41 545 | 51,10 | 37,25 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2900$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 18,05$ кал/моль \times
 \times град

Таблица IV.7.
 Термодинамические функции
 твердого монокристалла европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,31 | 0 | 20,96 | 20,96 |
| 400 | 12,38 | 1264 | 24,74 | 21,58 |
| 500 | 12,42 | 2514 | 27,42 | 22,39 |
| 600 | 12,49 | 3756 | 29,60 | 23,34 |
| 700 | 12,52 | 4976 | 31,54 | 24,43 |
| 800 | 12,57 | 6228 | 33,22 | 25,44 |
| 900 | 12,64 | 7452 | 34,69 | 26,41 |
| 1000 | 12,71 | 8708 | 35,99 | 27,29 |
| 1100 | 12,77 | 9970 | 37,22 | 28,16 |
| 1200 | 12,84 | 11 249 | 38,38 | 29,01 |
| 1300 | 12,89 | 12 534 | 39,46 | 29,82 |
| 1400 | 12,96 | 13 828 | 40,37 | 30,49 |
| 1500 | 13,04 | 15 128 | 41,23 | 31,15 |
| 1600 | 13,09 | 16 445 | 42,03 | 31,76 |
| 1700 | 13,16 | 16 526 | 42,78 | 33,06 |
| 1800 | 13,23 | 17 856 | 43,52 | 33,60 |
| 1900 | 13,29 | 19 190 | 44,20 | 34,10 |

Продолжение табл. IV.6

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2000 | 15,93 | 24 697 | 44,67 | 32,32 |
| 2100 | 16,08 | 26 300 | 45,42 | 32,90 |
| 2200 | 16,24 | 27 904 | 46,20 | 33,52 |
| 2300 | 16,44 | 29 539 | 46,94 | 34,10 |
| 2400 | 16,52 | 31 179 | 47,66 | 34,67 |
| 2500 | 16,69 | 32 824 | 48,37 | 35,79 |
| 2600 | 16,87 | 34 489 | 49,07 | 35,81 |
| 2700 | 17,04 | 36 154 | 49,71 | 36,32 |
| 2800 | 17,22 | 37 964 | 50,32 | 36,76 |
| 2900 | 17,40 | 39 659 | 50,89 | 37,21 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2780$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 18,09$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица IV.8.
 Термодинамические функции
 твердого мононитрида гадолия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,72 | 0 | 19,52 | 19,53 |
| 400 | 12,23 | 1222 | 23,14 | 20,09 |
| 500 | 12,54 | 2463 | 25,90 | 20,98 |
| 600 | 12,79 | 3732 | 28,19 | 21,97 |
| 700 | 13,05 | 5030 | 30,14 | 22,96 |
| 800 | 13,22 | 6338 | 31,87 | 23,95 |
| 900 | 13,46 | 7666 | 33,43 | 24,91 |
| 1000 | 13,65 | 9004 | 34,82 | 25,81 |
| 1100 | 13,84 | 10 354 | 36,10 | 26,69 |
| 1200 | 14,03 | 11 717 | 37,34 | 27,63 |
| 1300 | 14,22 | 13 113 | 38,48 | 28,39 |
| 1400 | 14,41 | 14 527 | 39,51 | 29,13 |
| 1500 | 14,59 | 15 958 | 40,46 | 29,82 |
| 1600 | 14,81 | 17 415 | 41,41 | 30,53 |
| 1700 | 15,00 | 18 895 | 42,20 | 31,08 |
| 1800 | 15,18 | 20 398 | 43,16 | 31,86 |
| 1900 | 15,29 | 21 911 | 44,00 | 32,47 |

Продолжение табл. IV.7

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2000 | 13,40 | 20 528 | 44,90 | 34,64 |
| 2100 | 13,47 | 21 776 | 45,55 | 35,18 |
| 2200 | 13,54 | 23 172 | 46,16 | 35,65 |
| 2300 | 13,61 | 24 490 | 46,77 | 36,13 |
| 2400 | 13,68 | 25 854 | 47,32 | 36,54 |
| 2500 | 13,76 | 27 229 | 47,87 | 36,98 |
| 2600 | 13,83 | 28 609 | 48,47 | 37,46 |
| 2700 | 13,90 | 29 994 | 49,05 | 37,95 |
| 2800 | 13,97 | 31 379 | 49,61 | 38,45 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3400$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 20,96$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица IV.9.
 Термодинамические функции
 атомарного азота

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,97 | 0 | 36,61 | 36,61 |
| 400 | 4,97 | 506 | 38,07 | 36,81 |
| 500 | 4,97 | 1003 | 39,18 | 37,18 |
| 600 | 4,97 | 1500 | 40,09 | 37,59 |
| 700 | 4,97 | 1996 | 40,85 | 38,00 |
| 800 | 4,97 | 2493 | 41,52 | 38,41 |
| 900 | 4,97 | 2990 | 42,10 | 38,78 |
| 1000 | 4,97 | 3487 | 42,63 | 39,15 |
| 1100 | 4,97 | 3983 | 43,10 | 39,48 |
| 1200 | 4,97 | 4480 | 43,53 | 39,80 |
| 1300 | 4,97 | 4977 | 43,93 | 40,11 |
| 1400 | 4,97 | 5474 | 44,30 | 40,39 |
| 1500 | 4,97 | 5971 | 44,64 | 40,66 |
| 1600 | 4,97 | 6468 | 44,96 | 40,92 |
| 1700 | 4,97 | 6964 | 45,26 | 41,17 |
| 1800 | 4,97 | 7461 | 45,55 | 41,41 |
| 1900 | 4,97 | 7958 | 45,82 | 41,64 |

Продолжение табл. IV.8.

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2000 | 15,56 | 23 454 | 44,78 | 33,05 |
| 2100 | 15,75 | 25 020 | 45,59 | 33,68 |
| 2200 | 15,99 | 26 590 | 46,37 | 34,29 |
| 2300 | 16,18 | 28 183 | 47,07 | 34,81 |
| 2400 | 16,38 | 29 663 | 47,84 | 35,48 |
| 2500 | 16,57 | 31 304 | 48,49 | 35,97 |
| 2600 | 16,77 | 32 955 | 49,14 | 36,47 |
| 2700 | 16,97 | 34 627 | 49,79 | 36,97 |
| 2800 | 17,21 | 36 320 | 50,41 | 37,44 |
| 2900 | 17,44 | 38 024 | 51,03 | 37,92 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3170$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 19,52$ кал/моль \times
 \times град.

Продолжение табл. IV.9

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 2000 | 4,97 | 8455 | 46,07 | 41,85 |
| 2100 | 4,97 | 8952 | 46,31 | 42,05 |
| 2200 | 4,97 | 9449 | 46,54 | 42,25 |
| 2300 | 4,97 | 9946 | 46,76 | 42,44 |
| 2400 | 4,97 | 10 443 | 46,98 | 42,63 |
| 2500 | 4,98 | 10 941 | 47,18 | 42,81 |
| 2600 | 4,98 | 11 439 | 47,37 | 42,98 |
| 2700 | 4,99 | 11 937 | 47,56 | 43,14 |
| 2800 | 4,99 | 12 436 | 47,74 | 43,30 |
| 2900 | 5,00 | 12 936 | 47,92 | 43,46 |
| 3000 | 5,01 | 13 437 | 48,09 | 43,62 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 36,61$
кал/г-атом \cdot град.

Таблица IV.10. Термодинамические функции молекулярного азота

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,96 | 0 | 45,77 | 45,77 | 1700 | 8,45 | 10 860 | 58,84 | 52,46 |
| 400 | 6,99 | 709 | 47,82 | 46,05 | 1800 | 8,51 | 11 709 | 59,32 | 52,82 |
| 500 | 7,07 | 1412 | 49,39 | 46,57 | 1900 | 8,56 | 12 563 | 59,78 | 53,17 |
| 600 | 7,19 | 2125 | 50,69 | 47,67 | 2000 | 8,60 | 13 421 | 60,22 | 53,51 |
| 700 | 7,35 | 2852 | 51,81 | 47,72 | 2100 | 8,64 | 14 283 | 60,64 | 53,84 |
| 800 | 7,51 | 3596 | 52,80 | 48,31 | 2200 | 8,67 | 15 149 | 61,05 | 54,17 |
| 900 | 7,67 | 4355 | 53,69 | 48,86 | 2300 | 8,70 | 16 018 | 61,43 | 54,47 |
| 1000 | 7,81 | 5129 | 54,51 | 49,39 | 2400 | 8,73 | 16 890 | 61,80 | 54,77 |
| 1100 | 7,94 | 5918 | 55,26 | 49,88 | 2500 | 8,75 | 17 764 | 62,16 | 55,06 |
| 1200 | 8,06 | 6718 | 55,96 | 50,37 | 2600 | 8,78 | 18 641 | 62,51 | 55,35 |
| 1300 | 8,16 | 7590 | 56,61 | 50,82 | 2700 | 8,80 | 19 521 | 62,84 | 55,61 |
| 1400 | 8,25 | 8351 | 57,21 | 51,25 | 2800 | 8,82 | 20 402 | 63,16 | 55,88 |
| 1500 | 8,33 | 9180 | 57,79 | 51,67 | 2900 | 8,84 | 21 286 | 63,47 | 56,13 |
| 1600 | 8,39 | 10 017 | 58,33 | 52,17 | 3000 | 8,86 | 22 171 | 63,77 | 56,38 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2072$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 45,77$ кал/моль \cdot град.

Теплоемкость моонитрида лютеция при низких температурах измерена в работе [23].

$$C_{p,298} = 11,25 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1810 \pm 25$ кал/моль рассчитана из данных по измерению теплоемкости [23].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого моонитрида лютеция $S_{298}^{\circ} = 11,40 \pm 0,15$ кал/моль \cdot град [23].

Характеристики реакций. По оценке [1], энтальпия образования моонитрида лютеция составляет: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -750\,000$ кал/моль.

Величина энтальпии атомизации, по оценке [20], равна $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 287\,400$ кал/моль, что согласуется с величиной, рассчитанной из энтальпии образования (290 000 кал/моль).

АЗОТ

Идеальный газ

Азот (N). Атомный вес 14,0067.

Теплоемкость атомарного азота при 298 К

$$C_{p,298} = 4,97 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град [17].}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481$ кал/г-атом заимствована из справочника [17].

Энтропия. Стандартная энтропия атомарного азота

$$S_{298}^{\circ} = 36,61 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град [17].}$$

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия и свободная энергия образования атомарного азота составляют $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 113\,000$ кал/г-атом; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 108\,760$ кал/г-атом [17].

Термодинамические функции газообразного азота табулированы в температурном интервале (298—3000 К) в работе [17], причем до 2000 К они совпадают с данными [16]. В табл. IV.9 представлены термодинамические функции газообразного азота, заимствованные из работы [17].

Азот (N₂). Молекулярный вес 28,0134.

Теплоемкость молекулярного азота при 298 К

$$C_{p,298} = 6,96 \text{ кал/моль} \cdot \text{град [17].}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2072$ кал/моль заимствована из справочника [17].

Энтропия. Стандартная энтропия молекулярного азота — $S_{298}^{\circ} = 45,77$ кал/моль \cdot град [17].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации азота в состоянии двухатомного идеального газа равна $D_0^{\circ} = 225\,072$ кал/моль [18].

Термодинамические функции молекулярного азота в температурном интервале 298—2000 К приведены в работе [16], причем они совпадают с данными [17], табулированными для более широкого интервала температур 298—3000 К. В табл. IV.10 приведены результаты [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В. Нитриды. — Киев: Наук. думка, 1969. — 380 с.
2. Klemm W., Winkelmann G. Rare-earth nitrides investigation. — Z. anorg. und allg. Chem., 1956, 288, N 1, S. 87—90.
3. Lorenzelli N., Melamed J., Marcon J. Recherche de nitrures de terres rares so-

usstoichiometriques — etudies oxynitrides de gadolinium. — In: Elements des terres rares. Paris; Grenoble, 1970, p. 375—383.

4. *Brown R. C., Clark N. J.* Composition limits and vaporization behaviour of rare-earth nitrides. — *J Inorg. and Nucl. chem.*, 1974, 36, N 11, p. 2507—2514
5. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я. И. Герасимов, А. И. Крестовников, Ф. А. Кузнецов и др. — М.: Металлургия, 1975. — Т. 7 295 с.
6. *Виксман Г. Ш., Гордиенко С. П., Феночка Б. В.* Термодинамические функции твердых моонитридов редкоземельных металлов. — *Журн. физ. химии*, 1975, 49, № 5, с. 1348.
7. *Феночка Б. В., Литвиненко В. Ф., Гордиенко С. П., Болгар А. С., Гончарук А. Б.* Термодинамические свойства твердого моонитрида самария. — В кн.: Исследование нитридов. Киев: 1975, с. 140—145.
8. *O'Dell K. D., Hensley E. C.* The decomposition pressure, congruent melting point and electrical resistivity of cerium nitride. — *J Phys. Chem. Sol.*, 1972 33, N 2, p. 443—449
9. *Gingerich K. Q.* Gaseous metal nitrides: The dissociation energy of cerium mononitride. — *J. Chem. Phys.* 1971, 54, N 9, p. 3720—3722.
10. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В.* Редкоземельные металлы в их тугоплавкие соединения. — Киев: Наук. думка, 1971. — 168 с.
11. *Kordis J., Gingerich K. Q.* Heat of vaporization of EuN and its standart heat of formation. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1973, 56, N 11, p. 581—583.
12. *Kordis J., Gingerich K., Seyse R. I.* Synthesis, vaporization and crystal growth of gadolinium and holmium nitrides. — *J. Cryst. growth.*, 1972, 17, N 1, p. 53—60.
13. *Болгар А. С., Степанченко Г. И., Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Гончарук А. Б., Тимофеева И. И., Виксман Г. Ш.* Исследование испарения нитрида самария. — В кн.: Исследование нитридов Киев, 1975, с. 216—218.
14. *Brown R. C., Clark N. J.* Composition limits and vaporization behaviour of rare-earth nitrides. — *J Inorg and Nucl Chem.*, 1974, 36, N 11, p. 2507—2514.
15. *Brown R. C., Clark N. J.* Knudsen cell vaporization of rare-earth nitrides: Entalpy of vaporization of HoN_{0,98}. — *High Temp Sci.*, 1975, 7, N 2, p. 131—141.
16. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al.* — Ames: Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
17. *Stull D. R., Sinke G. C.* Thermodynamic properties of the elements. Washington: Amer. chem. soc., 1956. — 23' p.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведь. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — Т. 2. 757 с.
19. *Gschneidner K.* Rare-earth alloys. — New York; Van Nostrand co., Inc., 1961. — 449 p.
20. *Chau K. S., Pratt I. N.* A simple direct-reaction calorimeter and some observations of the heats of formation of IIIA-VB sodium chloride structures. — *Thermochim. acta*, 1974, 8, N 4, p. 409—421.
21. *Gschneidner K. A., Kippenhan N.* Thermochemistry of the rare-earth carbides, nitrides and sulfides for steelmaking. — *Jowa; Rare earth inform. cent. Inst.*, 1972. — 27 p.
22. Термические константы веществ; в 10-ти т. — М.: ВИНТИ, 1978. — Т. 8. 536 с.

В системе Ln — P установлено существование следующих соединений: Ln_3P , Ln_2P , Ln_3P_2 , Ln_4P_3 , LnP , LnP_2 , LnP_3 , Ln_4P_5 , Ln_5P_6 , LnP_7 , LnP_8 , LnP_9 , LnP_{10} , LnP_{11} , LnP_{12} [1—7].

В настоящее время наиболее полно исследованы методы получения [8], некоторые химические [9, 10] и физические свойства [11—13] монофосфидов редкоземельных металлов, за исключением прометия.

Сведения о термодинамических свойствах монофосфидов редкоземельных металлов крайне ограничены.

Для фаз, отличных от монофосфидов, в настоящее время известны только методы получения. Многие из них еще не идентифицированы рентгенографически. Химические, физические и термодинамические свойства этих фаз не исследованы.

Ниже приведены сведения по термодинамическим свойствам монофосфидов редкоземельных металлов. Следует отметить, что при определении протяженности области гомогенности монофосфидов церия [17], празеодима [19—25] и неодима [24], а также данных по общему давлению пара монофосфидов празеодима [27, 36, 37], неодима, самария [27] и гадолиния [32] не учитывалось наличие примесей фосфорсодержащей фазы, отличной от монофосфидной, что вносило существенную погрешность в результаты измерений. Поэтому эти данные, а также приведенные в работах [25, 36, 37] значения энтальпии реакции диссоциации монофосфида празеодима не рассматриваются.

ФОСФИДЫ СКАНДИЯ

Конденсированное состояние

Монофосфид скандия (ScP). Молекулярный вес 75,930.

Структура. Монофосфид скандия кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,112 \text{ \AA}$ [1].

Характеристики реакций. В работе [14] проведена оценка энтальпии образования и атомизации монофосфида скандия, которые составляют: $\Delta H_{f,298}^\circ = -54\,800 \text{ кал/моль}$ и $\Delta H_{at,298}^\circ = 224\,900 \text{ кал/моль}$.

* Раздел написан при участии В. Ф. Гольника.

ФОСФИДЫ ИТТРИЯ

Конденсированное состояние

Монофосфид иттрия (YF₃). Молекулярный вес 119,879.

Структура. Монофосфид иттрия кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,662 \text{ \AA}$ [1].

Характеристики реакций. Энтальпии образования и атомизации монофосфида иттрия оценены в работе [14] и составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -77\,400$ кал/моль, $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 251\,200$ кал/моль.

ФОСФИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Монофосфид лантана (LaF₃). Молекулярный вес 169,884.

Структура. Монофосфид лантана кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 6,033 \text{ \AA}$ [12]. Температура плавления оценена в работе [15] и составляет 3400 К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость монофосфида лантана измерена в вакуумном адиабатическом калориметре в температурном интервале 12—309 К [16]. По данным этой работы, теплоемкость при 298 К составляет $C_{p,298} = 11,61 \pm 0,05$ кал/моль · град.

В работе [15] на основании физических свойств оценена теплоемкость при постоянном давлении в диапазоне температур 298—3400 К, при этом $C_{p,298} = 11,58$ кал/моль · град.

Энтальпия. Графическим интегрированием теплоемкости при постоянном давлении получено значение энтальпии $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2375 \pm \pm 3$ кал/моль [16], а в работе [15] энтальпия монофосфида лантана составляет $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2442$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия монофосфида лантана рассчитана на основании оцененных значений теплоемкости и составляет $S_{298}^{\circ} = 15,97 \pm \pm 0,05$ кал/моль · град [16], а по данным работы [15] $S_{298}^{\circ} = 16,62$ кал/моль · град.

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями высокотемпературного поведения в вакууме установлено, что в температурном интервале 2096—2456 К пар над монофосфидом лантана состоит из атомов лантана и фосфора, а также молекул P₂, причем преобладающим компонентом пара являются молекулы двухатомного фосфора [38].

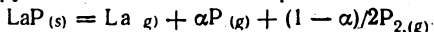
На основании изотерм полного испарения рассчитаны равновесные парциальные давления компонентов пара в диапазоне температур 2206—2450 К. Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов получены уравнения температурной зависимости давлений компонентов пара, которые имеют вид

$$\lg P_{La} = (5,72 \pm 0,25) - (24\,084 \pm 578)/T,$$

$$\lg P_P = (5,63 \pm 0,15) - (24\,845 \pm 352)/T,$$

$$\lg P_{P_2} = (5,00 \pm 0,31) - (23\,602 \pm 733)/T.$$

Характеристики реакций. На основании установленного состава пара, характера кинетических кривых полного испарения и результатов рентгенофазового анализа образцов можно заключить, что монофосфид лантана испаряется конгруэнтно в соответствии с реакцией



По второму и третьему законам термодинамики рассчитана стандартная энтальпия реакции диссоциации, которая равна: $\Delta H_{298}^{\circ} = 216\,500 \pm \pm 2300$ кал и $\Delta H'_{298} = 219\,700 \pm 1500$ кал, а также вычислена стандартная энтальпия образования твердого монофосфида лантана, составляющая: $\Delta H'_{f,298} = -74\,300 \pm 2300$ кал/моль и $\Delta H^{\circ}_{f,298} = -76\,800 \pm 1000$ кал/моль соответственно. Оценена стандартная энтальпия атомизации $\Delta H^{\circ}_{at,298} = 255\,400 \pm 10\,000$ кал/моль. Энтропия реакции диссоциации составляет $\Delta S^{\circ}_{298} = (58,00 \pm 0,12)$ кал/моль · град.

В работе [14] оценены стандартные энтальпии атомизации и образования, которые составляют: $\Delta H^{\circ}_{at,298} = 255\,000$ кал/моль и $\Delta H^{\circ}_{f,298} = -72\,200$ кал/моль.

Термодинамические функции твердого монофосфида лантана рассчитаны на основании оценки теплоемкости в интервале температур 298—3400 К [15] и приведены в табл. V.1.

ФОСФИДЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Монофосфид церия (CeP). Молекулярный вес 171,094.

Структура. Монофосфид церия кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,951 \text{ \AA}$ [12]. Температура плавления оценена в работе [15] и составляет 3253 К.

Теплоемкость. В работе [15] оценена теплоемкость монофосфида церия до температуры плавления, ($C_{p,298} = 11,60$ кал/моль · град).

Энтальпия. На основании данных по теплоемкости рассчитана энтальпия монофосфида церия, причем $H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_0 = 2728$ кал/моль [15].

Энтропия. На основании оцененных значений теплоемкости рассчитана энтропия монофосфида церия, $S^{\circ}_{298} = 18,27$ кал/моль · град [15].

Характеристики реакций. Величины энтальпии образования и энтальпии атомизации монофосфида церия оценены сравнительным способом, исходя из установленной закономерности изменения термодинамических свойств в ряду соединений редкоземельных металлов — $\Delta H^{\circ}_{f,298} = -81\,000 \pm 10000$ кал/моль; $\Delta H^{\circ}_{at,298} = 262\,200 \pm 10\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции монофосфида церия рассчитаны на основании оценки теплоемкости до температуры 3200 К [15] и приведены в табл. V.2.

ФОСФИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Монофосфид празеодима (PrP). Молекулярный вес 171,881.

Структура. Монофосфид празеодима кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки

$\alpha = 5,900 \text{ \AA}$ [12]. Температура плавления монофосфида празеодима измерена и составляет 3123 К [18]. Масс-спектрометрическими исследованиями при использовании метода полного изотермического испарения в кнудсеновском режиме установлено, что нижний предел области гомогенности монофосфида празеодима в температурном интервале 2144—2360 К остается постоянным и соответствует составу $\text{PrP}_{0,974}$.

Теплоемкость. В работе [26] теплоемкость монофосфида празеодима измерена в интервале температур 13—303 К и при температуре 298 К составляет $C_{p,298} = 12,42 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Оценка теплоемкости монофосфида празеодима до температуры 3100 К проведена в работе [15] и при температуре 298 К $C_{p,298} = 11,62 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. Путем графического интегрирования температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении получены значения энтальпии, в том числе $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2723 \pm 4 \text{ кал/моль}$ [26] и $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2885 \text{ кал/моль}$ [15].

Энтропия. Стандартная энтропия монофосфида празеодима равна $S_{298}^{\circ} = 20,09 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [26] и $S_{298}^{\circ} = 18,99 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [15].

Состав пара. Методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы исследовано испарение монофосфида празеодима до температуры 2360 К и установлено, что пар над фосфидом празеодима состава $\text{PrP}_{0,974}$ в диапазоне температур 2144—2360 К состоит из атомов празеодима, фосфора и молекул P_2 , причем преобладающим компонентом пара являются молекулы двухатомного фосфора [38].

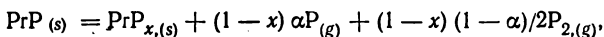
На основании изотерм полного испарения рассчитаны парциальные давления компонентов пара в интервале температур 2144—2360 К и выведены уравнения температурной зависимости давлений для состава $\text{PrP}_{0,974}$, которые имеют вид

$$\lg P_{\text{Pr}} = (6,20 \pm 0,68) - (24\,999 \pm 1531)/T,$$

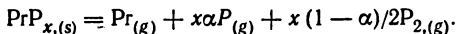
$$\lg P_{\text{P}} = (6,10 \pm 0,61) - (25\,804 \pm 1378)/T,$$

$$\lg P_{\text{P}_2} = (5,48 \pm 0,73) - (24\,533 \pm 1637)/T.$$

Характеристики реакций. Установленный состав пара, характер кинетических кривых полного испарения и результаты рентгенофазового анализа образцов после частичного испарения позволяют заключить, что в пределах области гомогенности испарение монофосфида празеодима в температурном интервале 2144—2360 К протекает по реакции



а по достижении предельного состава имеет место конгруэнтное испарение по уравнению



По второму и третьему законам термодинамики рассчитаны стандартная энтальпия реакции конгруэнтного испарения: $\Delta H_{298}^{\circ} = 206\,100 \pm 4200 \text{ кал}$ и $\Delta H_{298}^{\circ} = 210\,500 \pm 1000 \text{ кал}$, а также вычислена стандартная энтальпия образования твердого фосфида празеодима состава $\text{PrP}_{0,974}$, равная $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -80\,300 \pm 4200 \text{ кал/г-ф. в.}$ и $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -84\,100 \pm 500 \text{ кал/г-ф. в.}$ соответственно. Линейной экстраполяцией зависимости стандартной энтальпии образования от состава $\text{PrP}_{0,974}$ к стехиометрическому со-

ставу получено значение стандартной энтальпии образования монофосфида празеодима, равное $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -85\,300$ кал/моль. Энтропия реакции конгруэнтного испарения составляет $\Delta S_{298}^{\circ} = 57,21 \pm 0,25$ кал/моль · град, а стандартная энтропия фосфида празеодима состава $\text{PrP}_{0,974}$ равна $S_{298}^{\circ} = 18,02 \pm 0,10$ кал/моль · град. Стандартная энтальпия атомизации монофосфида празеодима равна $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 250\,000 \pm 10\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции. На основании оценки теплоемкости рассчитаны термодинамические функции монофосфида празеодима до температуры 3100 К [15], которые приведены в табл. V.3.

ФОСФИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Монофосфид неодима (NdP). Молекулярный вес 175,214.

Структура. Монофосфид неодима кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,840$ Å [12]. Температура плавления монофосфида неодима оценена в работе [15] и составляет 2932 К.

Теплоемкость оценена в работе [15] до температуры 2900 К, при этом $C_{p,298}^{\circ} = 11,68$ кал/моль · град.

Энтальпия. Графическим интегрированием температурной зависимости теплоемкости получены значения энтальпии ($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3045$ кал/моль) [15].

Энтропия рассчитана на основании оцененных значений теплоемкости ($S_{298}^{\circ} = 19,90$ кал/моль · град) [15].

Характеристики реакций. Величины энтальпии образования и энтальпии атомизации монофосфида неодима оценены сравнительным способом, исходя из установленной закономерности изменения термодинамических свойств в ряду соединений редкоземельных металлов: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -84\,500 \pm 10\,000$ кал/моль; $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 236\,800 \pm 10\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции монофосфида неодима рассчитаны на основании оценки теплоемкости до температуры 2900 К [15] и приведены в табл. V.4.

ФОСФИДЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

Монофосфид самария (SmP). Молекулярный вес 181,324.

Структура. Монофосфид самария кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,790$ Å [12]. Нижняя граница области гомогенности в температурном интервале 1841—2083 К постоянна и простирается до состава $\text{SmP}_{0,982}$ [28]. Температура плавления, по оценке [15], составляет 2561 К.

Теплоемкость монофосфида самария измерена в вакуумном адиабатическом калориметре в интервале температур 14—304 К [29] и при температуре 298 К составляет $C_{p,298}^{\circ} = 12,06$ кал/моль · град. Оценка теплоемкости монофосфида самария проведена также в работе [15], согласно которой при температуре 298 К $C_{p,298}^{\circ} = 12,04$ кал/моль · град.

Энтальпия рассчитана графическим интегрированием температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении, а при 298 К составляет $H_{298}^{\circ} = H_0^{\circ} = 2466 \pm 6$ кал/моль [29], $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3322$ кал/моль [15].

Энтропия рассчитана на основании оцененных значений теплоемкости. Стандартная энтропия монофосфида самария равна $S_{298}^{\circ} = 17,84 \pm 0,08$ кал/моль · град [29] и $S_{298}^{\circ} = 21,67$ кал/моль · град [15].

Состав пара. На основании исследований масс-спектров и анализа кривых эффективности ионизации установлено, что пар над фосфидом самария состава $\text{SmP}_{0,98}$ в интервале температур 1841—2083 К состоит из атомов самария и фосфора, а также молекул P_2 , являющихся преобладающим компонентом пара [28].

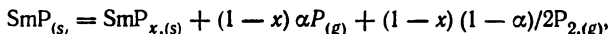
На основании изотерм полного испарения рассчитаны парциальные давления компонентов пара для состава $\text{SmP}_{0,98}$, уравнения температурной зависимости которых имеют вид

$$\lg P_{\text{Sm}} = (6,08 \pm 0,54) - (21\,208 \pm 1060)/T,$$

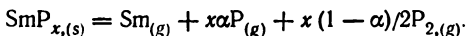
$$\lg P_{\text{P}} = (5,68 \pm 0,55) - (21\,073 \pm 1084)/T,$$

$$\lg P_{\text{P}_2} = (5,97 \pm 0,28) - (23\,561 \pm 553)/T.$$

Характеристики реакций. На основании состава пара, характера изотерм полного испарения и результатов рентгенофазового анализа установлено [28], что монофосфид самария в начальной стадии испаряется incongruently по реакции



а по достижении предельного состава имеет место конгруэнтное испарение по уравнению



По второму и третьему законам термодинамики рассчитаны стандартная энтальпия реакции конгруэнтного испарения: $\Delta H_{298}^{\circ} = 155\,900 \pm 3800$ кал и $\Delta H_{298}^{\circ} = 158\,600 \pm 600$ кал, а также вычислены стандартная энтальпия образования фосфида самария состава $\text{SmP}_{0,982}$ $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -87\,000 \pm 3800$ кал/г-ф. в. $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -89\,500 \pm 600$ кал/г-ф. в. соответственно. Линейной экстраполяцией зависимости стандартной энтальпии образования от состава $\text{SmP}_{0,982}$ к стехиометрическому составу получено значение стандартной энтальпии образования монофосфида самария, равное $\Delta H_{f,29}^{\circ} = -90\,400$ кал/моль.

Стандартная энтропия реакции конгруэнтного испарения составляет $\Delta S_{298}^{\circ} = 48,95 \pm 0,05$ кал/моль · град, а стандартная энтропия фосфида самария состава $\text{SmP}_{0,98}$ равна $S_{29}^{\circ} = 20,98 \pm 0,04$ кал/моль · град. Стандартная энтальпия атомизации монофосфида самария равна $\Delta H_{at,29}^{\circ} = 215\,400 \pm 10\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции рассчитаны на основании оценки теплоемкости до температуры 2500 К [15] и приведены в табл. V.5.

ФОСФИДЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Монофосфид европия (EuP). Молекулярный вес 182,934.

Структура. Монофосфид европия кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,758 \text{ \AA}$ [12]. Температура плавления монофосфида европия измерена и составляет 2473 К [6].

Теплоемкость монофосфида европия измерена в вакуумном адиабатическом микрокалориметре в интервале температур 10,32—308,60 К [30]. При температуре 298 К $C_{p,298}^{\circ} = 13,64$ кал/моль · град. В работе [15] теплоемкость монофосфида европия оценена до температуры 2400 К и при 298 К $C_{p,298}^{\circ} = 12,61$ кал/моль град.

Энтальпия рассчитана на основании измерений теплоемкости и составляет $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = (2710 \pm 9)$ кал/моль [30], а в работе [15] определена из оценки теплоемкости и равна $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3659$ кал/моль.

Энтропия рассчитана на основании оцененных значений теплоемкости. Стандартная энтропия монофосфида европия составляет $S_{298}^{\circ} = 17,86$ кал/моль · град [30], $S_{298}^{\circ} = 24,34$ кал/моль · град [15].

Характеристики реакций. Величины энтальпии образования и энтальпии атомизации монофосфида европия оценены сравнительным способом, исходя из установленной закономерности изменения термодинамических свойств в ряду соединений редкоземельных металлов: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -93\,300 \pm \pm 10\,000$ кал/моль; $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 210\,000 \pm 10\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции монофосфида европия рассчитаны на основании оценки теплоемкости до температуры 2400 К [15] и приведены в табл. V.6.

ФОСФИДЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

Монофосфид гадолиния (GdP). Молекулярный вес 188,224.

Структура. Монофосфид гадолиния кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,750 \text{ \AA}$ [12]. Температура плавления монофосфида гадолиния, по оценке [15], составляет 2229 К.

На основании рентгенофазового анализа, магнитных измерений и данных по пикнометрической плотности образцов составов GdP — GdP_{0,80} авторы [31] установили, что область гомогенности монофосфида гадолиния узкая и простирается до состава GdP_{0,96}, что подтверждается также в работе [32].

Теплоемкость монофосфида гадолиния оценена до температуры 2200 К [15] и при температуре 298 К составляет $C_{p,298}^{\circ} = 11,85$ кал/моль · град.

Энтальпия рассчитана на основании оценочных данных по теплоемкости ($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3446$ кал/моль) [15].

Энтропия. Стандартная энтропия рассчитана на основании оцененных значений теплоемкости ($S_{298}^{\circ} = 23,16$ кал/моль · град) [15].

Термодинамические функции рассчитаны на основании оценки теплоемкости до температуры 2200 К [15] и приведены в табл. V.7.

ФОСФИДЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Монофосфид лютеция (LuP). Молекулярный вес 205,941.

Структура. Монофосфид лютеция кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,533 \text{ \AA}$ [1].

Характеристики реакций. На основании оценки [14] рассчитаны энтальпии образования и атомизации монофосфида лютеция $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -73\,000 \text{ кал/моль}$, $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 255\,000 \text{ кал/моль}$.

ФОСФОР

Конденсированное состояние

Фосфор (P). Атомный вес 30,9738.

Структура твердого фосфора имеет много различных структурных модификаций белого, красного и черного цветов [33]. Белый фосфор α -P характеризуется кубической структурой с периодом решетки $a = 18,51 \text{ \AA}$ [34], а белый β P фосфор имеет сложную структуру, отличную от кубической [33]. Согласно данным [33], красный фосфор существует в виде следующих модификаций: красный I с аморфной структурой, красный II со слабовыраженной кристаллической структурой, красный III также со слабовыраженной кристаллической структурой, красный IV и V фосфор со сложными неопределенными кристаллическими структурами. Черный фосфор обладает орторомбической структурой с периодами решетки $a = 3,31$, $b = 4,38$, $c = 10,50 \text{ \AA}$ [34]. $T_m = 317,3 \text{ K}$ для α -P [33].

Энтальпия плавления белого фосфора равна $\Delta H_m = 150,3 \pm 0,5 \text{ кал/г-атом}$ [33].

Теплоемкость. В работе [33] приведены сведения о низкотемпературной теплоемкости фосфора в интервале 13—320 K, причем рекомендовано $C_{p,298} = 4,98 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости определена величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 869 \text{ кал/г-атом}$ для красного IV фосфора и величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1281 \text{ кал/г-атом}$ для белого (α -I) фосфора [33].

Энтропия. Стандартная энтропия красного IV фосфора равна $S_{298}^{\circ} = 5,46 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ а для белого (α -P) фосфора $S_{298}^{\circ} = 9,80 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ [33].

Состав пара. Масс-спектрометрические исследования показали, что пар фосфора состоит из атомов P, молекул P_2 и P_4 [33].

Характеристики реакций. Для реакций $P_{(s)} = P_{(g)}$ энтальпия сублимации красного IV фосфора равна $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 79\,159 \pm 250 \text{ кал/г-атом}$. В случае реакции $P_{(s)} = 1/2 P_{2,(g)}$ энтальпия сублимации составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 21\,328 \pm 250 \text{ кал/г-атом}$, $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 21\,116 \pm 250 \text{ кал/г-атом}$, а для реакции $P_{(s)} = 1/4 P_{4,(g)}$ $-\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 7678 \pm 250 \text{ кал/г-атом}$ и $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 7605 \pm 250 \text{ кал/г-атом}$ [33].

В то же время энтальпии реакций $P_{(s)} = P_{(g)}$, $P_{(s)} = 1/2 P_{2,(g)}$

и $P_{(s)} = 1/4 P_{4,(g)}$ для белого (α -P) фосфора равны соответственно:
 $\Delta H_{sub,29}^{\circ} = 75\,620 \pm 250$ кал/г-атом, $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 75\,420 \pm 250$ кал/г-атом,
 $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 17\,170 \pm 250$ кал/г-атом, $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 17\,387 \pm 250$ кал/г-атом,
 $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 3520 \pm 25$ кал/г-атом, $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 3956 \pm 25$ кал/г-атом [33].

Термодинамические функции красного IV твердого фосфора табулированы для широкого температурного интервала 298—3000 К в работе [35], причем до 1000 К они совпадают с данными [33].

В табл. V.8 приведены результаты работы [35]. В табл. V.9 представлены термодинамические функции белого (α -P) фосфора [33].

Идеальный газ

Одноатомный фосфор (P). Атомный вес 30,9738.

Теплоемкость атомарного фосфора при 298 К $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,002$ кал/моль · град [33].

Энтальпия. Согласно данным [33], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1$ кал/г-атом.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного фосфора $S_{298}^{\circ} = 38,98 \pm 0,01$ кал/г-атом · град [33].

Характеристики реакций. Энтальпия, энтропия и свободная энергия образования газообразного атомарного фосфора составляют $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 75\,620$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 253,63$ кал/г-атом · град; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 66\,920$ кал/г-атом.

Термодинамические функции газообразного фосфора приведены в работах [33] и [39]. В связи с тем что значения термодинамических функций в указанных работах совпадают, а температурный интервал в работе [35] шире, в табл. V.10 представлены данные работы [35].

Двухатомный фосфор (P₂). Молекулярный вес 61,9476.

Теплоемкость газообразного двухатомного фосфора при 298 К $C_{p,298} = 7,65 \pm 0,01$ кал/моль · град [33].

Энтальпия. По оценке [33], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2128 \pm 1$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного фосфора в состоянии двухатомного идеального газа составляет $S_{298}^{\circ} = 52,11 \pm 0,02$ кал/моль × град [33].

Характеристики реакций. По данным [33], энергия диссоциации $D_0 = 116\,900 \pm 100$ кал/моль. Энтальпия, энтропия и свободная энергия образования газообразного двухатомного фосфора составляют $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 34\,340$ кал/моль; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 115,18$ кал/моль · град; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 24\,647$ кал/моль.

Термодинамические функции. Величины C_p , $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$, S_T° и $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ в интервале 298—1000 К приведены в работе [33]. В более широком интервале температур (298—3000 К) эти величины табулированы в [35]. На основании совпадения данных [33] и [35] в табл. V.11 включены сведения из работы [35].

Четырехатомный фосфор (P₄). Молекулярный вес 123,8952.

Теплоемкость газообразного четырехатомного фосфора при 298 К $C_{p,298} = 16,05 \pm 0,05$ кал/моль · град.

Таблица V.1.
Термодинамические функции
твердого монофосфида лантана

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 298 | 11,58 | 0 | 16,62 | 16,62 |
| 400 | 11,87 | 1 208 | 20,04 | 17,02 |
| 500 | 12,05 | 2 408 | 22,72 | 18,00 |
| 600 | 12,15 | 3 618 | 24,90 | 18,87 |
| 700 | 12,27 | 4 838 | 26,74 | 19,82 |
| 800 | 12,37 | 6 065 | 28,34 | 20,76 |
| 900 | 12,45 | 7 302 | 29,79 | 21,68 |
| 1000 | 12,52 | 8 550 | 31,10 | 22,55 |
| 1100 | 12,60 | 9 806 | 32,27 | 23,36 |
| 1200 | 12,67 | 11 070 | 33,37 | 24,14 |
| 1300 | 12,74 | 12 342 | 34,39 | 24,89 |
| 1400 | 12,81 | 13 720 | 35,34 | 25,54 |
| 1500 | 12,87 | 15 004 | 36,23 | 26,22 |
| 1600 | 12,94 | 16 296 | 37,06 | 26,27 |
| 1700 | 13,01 | 17 596 | 37,83 | 27,48 |
| 1800 | 13,08 | 18 901 | 38,54 | 28,04 |
| 1900 | 13,15 | 20 213 | 39,23 | 28,59 |
| 2000 | 13,22 | 21 531 | 39,89 | 29,13 |
| 2100 | 13,28 | 22 855 | 40,51 | 29,63 |
| 2200 | 13,35 | 24 187 | 41,10 | 30,11 |
| 2300 | 13,42 | 25 525 | 41,66 | 30,57 |
| 2400 | 13,49 | 26 869 | 42,19 | 30,99 |
| 2500 | 13,56 | 28 215 | 42,70 | 31,41 |
| 2600 | 13,62 | 29 576 | 43,20 | 31,82 |
| 2700 | 13,69 | 30 941 | 43,69 | 32,23 |
| 2800 | 13,76 | 32 313 | 44,17 | 32,63 |
| 2900 | 13,84 | 33 692 | 44,64 | 33,02 |
| 3000 | 13,91 | 35 078 | 45,09 | 33,40 |
| 3100 | 13,97 | 36 472 | 45,53 | 33,76 |
| 3200 | 14,04 | 37 872 | 45,95 | 34,12 |
| 3300 | 14,11 | 39 278 | 46,35 | 34,45 |
| 3400 | 14,18 | 40 692 | 46,74 | 34,77 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2442$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 16,62$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица V.2.
Термодинамические функции
твердого монофосфида церия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 298 | 11,60 | 0 | 18,27 | 18,27 |
| 400 | 11,94 | 1 203 | 21,78 | 18,78 |
| 500 | 12,25 | 2 418 | 24,45 | 19,61 |
| 600 | 12,56 | 3 663 | 26,69 | 20,58 |
| 700 | 12,88 | 4 938 | 28,65 | 21,59 |
| 800 | 13,14 | 6 243 | 30,35 | 22,55 |
| 900 | 13,43 | 7 573 | 31,90 | 23,49 |
| 1000 | 13,70 | 8 928 | 33,32 | 24,39 |
| 1100 | 13,84 | 10 303 | 34,62 | 25,26 |
| 1200 | 13,98 | 11 693 | 35,82 | 26,08 |
| 1300 | 14,10 | 13 098 | 36,92 | 26,84 |
| 1400 | 14,19 | 14 513 | 37,94 | 27,57 |
| 1500 | 14,26 | 13 935 | 38,92 | 28,29 |
| 1600 | 14,33 | 17 363 | 39,85 | 29,00 |
| 1700 | 14,38 | 18 797 | 40,72 | 29,66 |
| 1800 | 14,42 | 20 236 | 41,54 | 30,30 |
| 1900 | 14,46 | 21 678 | 42,31 | 30,90 |
| 2000 | 14,49 | 23 122 | 43,03 | 31,47 |
| 2100 | 14,53 | 24 571 | 43,72 | 32,02 |
| 2200 | 14,57 | 26 023 | 44,39 | 32,57 |
| 2300 | 14,60 | 27 481 | 45,03 | 33,08 |
| 2400 | 14,63 | 28 942 | 45,64 | 33,58 |
| 2500 | 14,67 | 30 406 | 46,22 | 34,06 |
| 2600 | 14,71 | 31 874 | 46,76 | 34,50 |
| 2700 | 14,74 | 33 345 | 47,28 | 34,93 |
| 2800 | 14,79 | 34 821 | 47,79 | 35,35 |
| 2900 | 14,83 | 36 302 | 48,29 | 35,78 |
| 3000 | 14,87 | 37 787 | 48,78 | 36,18 |
| 3100 | 14,91 | 39 276 | 49,25 | 36,59 |
| 3200 | 14,95 | 40 759 | 49,70 | 36,96 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2728$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 18,27$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица V.3.
Термодинамические функции
твердого монофосфида празеодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 298 | 11,62 | 0 | 18,99 | 18,99 |
| 400 | 11,96 | 1 199 | 22,48 | 19,48 |
| 500 | 12,28 | 2 410 | 25,22 | 20,40 |
| 600 | 12,55 | 3 655 | 27,50 | 21,40 |
| 700 | 12,87 | 4 936 | 29,47 | 22,42 |
| 800 | 13,18 | 6 226 | 31,19 | 23,41 |
| 900 | 13,39 | 7 555 | 32,74 | 24,34 |
| 1000 | 13,65 | 8 905 | 34,13 | 25,22 |
| 1100 | 13,80 | 10 274 | 35,39 | 26,05 |
| 1200 | 13,95 | 11 661 | 36,56 | 26,84 |
| 1300 | 14,06 | 13 062 | 37,66 | 27,61 |
| 1400 | 14,17 | 14 474 | 38,68 | 28,35 |
| 1500 | 14,24 | 15 895 | 39,64 | 29,04 |
| 1600 | 14,32 | 17 323 | 40,57 | 29,74 |
| 1700 | 14,36 | 18 756 | 41,45 | 30,41 |
| 1800 | 14,43 | 20 193 | 42,28 | 31,06 |
| 1900 | 14,47 | 21 639 | 43,06 | 31,67 |
| 2000 | 14,52 | 23 087 | 43,79 | 32,25 |
| 2100 | 14,56 | 24 539 | 44,49 | 32,81 |
| 2200 | 14,61 | 25 997 | 45,17 | 33,36 |
| 2300 | 14,65 | 27 459 | 45,81 | 33,87 |
| 2400 | 14,70 | 28 926 | 46,41 | 34,36 |
| 2500 | 14,73 | 30 397 | 47,00 | 34,84 |
| 2600 | 14,79 | 31 874 | 47,57 | 35,31 |
| 2700 | 14,83 | 33 355 | 48,10 | 35,74 |
| 2800 | 14,88 | 34 842 | 48,61 | 36,17 |
| 2900 | 14,93 | 36 333 | 49,11 | 36,53 |
| 3000 | 14,97 | 37 829 | 49,60 | 36,99 |
| 3100 | 15,02 | 39 329 | 50,07 | 37,39 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2885$
кал/моль; $S_{298}^\circ = 18,99$ кал/моль·град.

Таблица V.4
Термодинамические функции
твердого монофосфида неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 298 | 11,68 | 0 | 19,90 | 19,90 |
| 400 | 12,05 | 1 208 | 23,38 | 20,36 |
| 500 | 12,39 | 2 429 | 26,07 | 21,22 |
| 600 | 12,73 | 3 684 | 28,34 | 22,20 |
| 700 | 13,07 | 4 971 | 30,31 | 23,21 |
| 800 | 13,35 | 6 288 | 32,04 | 24,18 |
| 900 | 13,58 | 7 630 | 33,60 | 25,12 |
| 1000 | 13,77 | 8 993 | 35,04 | 26,05 |
| 1100 | 13,92 | 10 374 | 36,34 | 26,91 |
| 1200 | 14,05 | 11 769 | 37,54 | 27,73 |
| 1300 | 14,15 | 13 174 | 38,65 | 28,52 |
| 1400 | 14,21 | 14 592 | 39,70 | 29,28 |
| 1500 | 14,28 | 16 018 | 40,67 | 30,00 |
| 1600 | 14,34 | 17 451 | 41,59 | 30,68 |
| 1700 | 14,39 | 18 888 | 42,49 | 31,38 |
| 1800 | 14,43 | 20 331 | 43,29 | 32,00 |
| 1900 | 14,48 | 21 778 | 44,08 | 32,62 |
| 2000 | 14,52 | 23 227 | 44,83 | 33,22 |
| 2100 | 14,56 | 24 683 | 45,54 | 33,79 |
| 2200 | 14,61 | 26 143 | 46,23 | 34,35 |
| 2300 | 14,66 | 27 608 | 46,90 | 34,90 |
| 2400 | 14,70 | 29 078 | 47,53 | 35,41 |
| 2500 | 14,76 | 30 552 | 48,13 | 35,91 |
| 2600 | 14,81 | 32 031 | 48,71 | 36,39 |
| 2700 | 14,86 | 33 514 | 49,27 | 36,85 |
| 2800 | 14,91 | 35 002 | 49,80 | 37,30 |
| 2900 | 14,95 | 36 495 | 50,30 | 37,72 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3045$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 19,90$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица V.5
Термодинамические функции
твердого монофосфида самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,04 | 0 | 21,67 | 21,67 |
| 400 | 12,70 | 1 264 | 25,35 | 22,19 |
| 500 | 13,20 | 2 556 | 28,15 | 23,04 |
| 600 | 13,52 | 3 893 | 30,60 | 24,11 |
| 700 | 13,75 | 5 253 | 32,72 | 25,21 |
| 800 | 13,83 | 6 628 | 34,56 | 26,28 |
| 900 | 13,93 | 8 014 | 36,21 | 27,31 |
| 1000 | 13,99 | 9 409 | 37,67 | 28,26 |
| 1100 | 14,00 | 10 807 | 39,00 | 29,18 |
| 1200 | 14,03 | 12 207 | 40,21 | 30,03 |
| 1300 | 14,05 | 13 610 | 41,31 | 30,84 |
| 1400 | 14,07 | 15 015 | 42,34 | 31,62 |
| 1500 | 14,10 | 16 424 | 43,32 | 32,37 |
| 1600 | 14,13 | 17 834 | 44,26 | 33,11 |
| 1700 | 14,17 | 19 246 | 45,15 | 33,83 |
| 1800 | 14,21 | 20 663 | 45,98 | 34,50 |
| 1900 | 14,26 | 22 085 | 46,77 | 35,14 |
| 2000 | 14,31 | 23 512 | 47,51 | 35,76 |
| 2100 | 14,37 | 24 944 | 48,21 | 36,33 |
| 2200 | 14,43 | 26 382 | 48,89 | 36,90 |
| 2300 | 14,49 | 27 826 | 49,53 | 37,43 |
| 2400 | 14,56 | 29 276 | 50,15 | 37,95 |
| 2500 | 14,63 | 30 731 | 50,74 | 38,44 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3322$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 21,67$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица V.6.
Термодинамические функции
твердого монофосфида европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,61 | 0 | 24,34 | 24,34 |
| 400 | 12,55 | 1 283 | 28,03 | 24,82 |
| 500 | 12,53 | 2 537 | 30,82 | 25,74 |
| 600 | 12,54 | 3 789 | 33,11 | 26,79 |
| 700 | 12,58 | 5 044 | 35,05 | 27,84 |
| 800 | 12,63 | 6 302 | 36,73 | 28,85 |
| 900 | 12,68 | 7 566 | 38,18 | 29,77 |
| 1000 | 12,74 | 8 836 | 39,53 | 30,69 |
| 1100 | 12,80 | 10 112 | 40,74 | 31,55 |
| 1200 | 12,86 | 11 395 | 41,84 | 32,34 |
| 1300 | 12,92 | 12 684 | 42,86 | 33,10 |
| 1400 | 12,99 | 13 979 | 43,80 | 33,82 |
| 1500 | 13,05 | 15 281 | 44,68 | 34,49 |
| 1600 | 13,12 | 16 589 | 45,52 | 35,15 |
| 1700 | 13,19 | 17 904 | 46,33 | 35,80 |
| 1800 | 13,26 | 19 225 | 47,10 | 36,42 |
| 1900 | 13,33 | 20 555 | 47,82 | 37,00 |
| 2000 | 13,41 | 21 890 | 48,51 | 37,56 |
| 2100 | 13,48 | 23 232 | 49,17 | 38,11 |
| 2200 | 13,55 | 24 581 | 49,78 | 38,61 |
| 2300 | 13,62 | 25 936 | 50,38 | 39,11 |
| 2400 | 13,69 | 27 299 | 50,95 | 39,58 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3659$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 24,34$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица V.7. Термодинамические функции твердого монофосфида гадолиния

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,85 | 0 | 23,16 | 23,16 | 500 | 12,28 | 2 441 | 28,37 | 24,49 |
| 400 | 12,11 | 1 222 | 26,66 | 23,60 | 600 | 12,42 | 3 675 | 31,63 | 25,51 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 700 | 12,55 | 4 921 | 33,45 | 26,42 | 1500 | 13,40 | 15 286 | 43,21 | 33,02 |
| 800 | 12,67 | 5 966 | 35,12 | 27,39 | 1600 | 13,50 | 16 631 | 44,07 | 33,68 |
| 900 | 12,78 | 7 234 | 36,61 | 28,33 | 1700 | 13,61 | 17 986 | 44,89 | 34,31 |
| 1000 | 12,88 | 8 513 | 37,95 | 29,22 | 1800 | 13,71 | 19 351 | 45,67 | 34,92 |
| 1100 | 12,99 | 10 017 | 39,18 | 30,08 | 1900 | 13,82 | 20 726 | 46,40 | 35,49 |
| 1200 | 13,09 | 11 318 | 40,31 | 30,88 | 2000 | 13,92 | 22 111 | 47,09 | 36,04 |
| 1300 | 13,20 | 12 630 | 41,34 | 31,63 | 2100 | 14,03 | 23 506 | 47,75 | 36,36 |
| 1400 | 13,30 | 13 952 | 42,31 | 32,35 | 2200 | 14,13 | 24 911 | 48,37 | 37,05 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3446$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 23,16$ кал/моль·град

Таблица V.8. Термодинамические функции твердого красного фосфора

| T | C_p | $H_T - H_{298}$ | S_T | $-(G_T - H_{298})/T$ | T | C_p | $H_T - H_{298}$ | S_T | $-(G_T - H_{298})/T$ |
|------|-------|-----------------|-------|----------------------|------|-------|-----------------|-------|----------------------|
| 298 | 4,98 | 0 | 5,46 | 5,46 | 1700 | 4,48 | 27 440 | 33,46 | 17,32 |
| 400 | 5,37 | 527 | 6,98 | 5,67 | 1800 | 4,49 | 27 890 | 33,72 | 18,23 |
| 500 | 5,76 | 1 083 | 8,22 | 5,06 | 1900 | 4,50 | 28 340 | 33,96 | 19,05 |
| 600 | 6,14 | 1 678 | 9,30 | 6,51 | 2000 | 4,50 | 28 790 | 34,19 | 19,80 |
| 700 | 6,53 | 2 312 | 10,28 | 6,98 | 2100 | 4,51 | 29 240 | 34,41 | 20,49 |
| 800 | 4,34 | 23 450 | 30,13 | 0,82 | 2200 | 4,51 | 29 690 | 34,62 | 21,13 |
| 900 | 4,37 | 23 890 | 30,65 | 4,11 | 2300 | 4,51 | 30 150 | 34,82 | 21,72 |
| 1000 | 4,40 | 24 330 | 31,10 | 6,77 | 2400 | 4,51 | 30 600 | 35,02 | 22,27 |
| 1100 | 4,42 | 24 770 | 31,53 | 9,02 | 2500 | 4,51 | 31 050 | 35,20 | 22,78 |
| 1200 | 4,43 | 25 210 | 31,92 | 10,92 | 2600 | 4,51 | 31 500 | 35,38 | 23,27 |
| 1300 | 4,44 | 25 660 | 32,27 | 12,54 | 2700 | 4,51 | 31 950 | 35,55 | 23,72 |
| 1400 | 4,46 | 26 100 | 32,60 | 13,96 | 2800 | 4,51 | 32 410 | 35,71 | 24,14 |
| 1500 | 4,47 | 26 550 | 32,91 | 15,21 | 2900 | 4,51 | 32 860 | 35,87 | 24,54 |
| 1600 | 4,47 | 27 000 | 33,19 | 16,32 | 3000 | 4,51 | 33 320 | 36,03 | 24,93 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 869$ кал/г·атом; $S_{298}^\circ = 5,46$ кал/г·атом·град.

Таблица V.9. Термодинамические функции твердого α -Р белого фосфора

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ° | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-------------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 5,63 | 0 | 9,80 | 9,80 |
| 400 | 6,00 | 750 | 12,01 | 10,14 |
| 500 | 6,15 | 1360 | 13,37 | 10,65 |
| 600 | 6,30 | 1980 | 14,50 | 11,20 |
| 700 | 6,45 | 2620 | 15,48 | 11,74 |
| 800 | 6,60 | 3270 | 16,35 | 12,27 |
| 900 | 6,75 | 3940 | 17,14 | 12,77 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1281$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 7,80$ кал/г-атом·град.

Таблица V.10. Термодинамические функции одноатомного фосфора

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,97 | 0 | 38,98 | 38,98 |
| 400 | 4,97 | 506 | 40,44 | 39,18 |
| 500 | 4,97 | 1 003 | 41,55 | 39,55 |
| 600 | 4,97 | 1 500 | 42,45 | 39,95 |
| 700 | 4,97 | 1 996 | 43,22 | 40,37 |
| 800 | 4,97 | 2 493 | 43,88 | 40,77 |
| 900 | 4,97 | 2 990 | 44,47 | 41,15 |
| 1000 | 4,97 | 3 487 | 44,99 | 41,51 |
| 1100 | 4,97 | 3 984 | 45,47 | 41,85 |
| 1200 | 4,97 | 4 481 | 45,90 | 42,17 |
| 1300 | 4,97 | 4 978 | 46,30 | 42,48 |
| 1400 | 4,97 | 5 475 | 46,66 | 42,75 |
| 1500 | 4,98 | 5 972 | 47,01 | 43,03 |
| 1600 | 4,99 | 6 471 | 47,33 | 43,29 |
| 1700 | 5,00 | 6 970 | 47,63 | 43,53 |
| 1800 | 5,01 | 7 470 | 47,92 | 43,77 |
| 1900 | 5,04 | 7 973 | 48,19 | 44,00 |
| 2000 | 5,06 | 8 478 | 48,54 | 44,22 |
| 2100 | 5,09 | 8 985 | 48,70 | 44,43 |
| 2200 | 5,13 | 9 497 | 48,93 | 44,62 |
| 2300 | 5,18 | 10 012 | 49,16 | 44,81 |
| 2400 | 5,22 | 10 532 | 49,38 | 45,00 |
| 2500 | 5,28 | 11 057 | 49,60 | 45,18 |
| 2600 | 5,34 | 11 588 | 49,81 | 45,36 |
| 2700 | 5,40 | 12 125 | 50,01 | 45,52 |

Таблица V.11. Термодинамические функции двухатомных молекул фосфора

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 7,65 | 0 | 52,11 | 52,11 |
| 400 | 8,04 | 799 | 54,42 | 52,43 |
| 500 | 8,30 | 1 618 | 56,25 | 53,02 |
| 600 | 8,48 | 2 459 | 57,78 | 53,69 |
| 700 | 8,60 | 3 314 | 59,11 | 54,38 |
| 800 | 8,68 | 4 179 | 60,26 | 55,04 |
| 900 | 8,74 | 5 052 | 61,29 | 55,68 |
| 1000 | 8,79 | 5 930 | 62,20 | 56,27 |
| 1100 | 8,83 | 6 812 | 63,05 | 56,86 |
| 1200 | 8,86 | 7 698 | 63,83 | 57,42 |
| 1300 | 8,88 | 8 586 | 64,53 | 57,93 |
| 1400 | 8,91 | 9 477 | 65,19 | 58,43 |
| 1500 | 8,93 | 10 370 | 65,81 | 58,90 |
| 1600 | 8,94 | 11 265 | 66,38 | 59,34 |
| 1700 | 8,96 | 12 161 | 66,92 | 59,77 |
| 1800 | 8,97 | 13 059 | 67,44 | 60,19 |
| 1900 | 8,99 | 13 958 | 67,92 | 60,58 |
| 2000 | 9,00 | 14 858 | 68,38 | 60,96 |
| 2100 | 9,01 | 15 760 | 68,82 | 61,32 |
| 2200 | 9,02 | 16 661 | 69,24 | 61,67 |
| 2300 | 9,03 | 17 565 | 69,64 | 62,01 |
| 2400 | 9,04 | 18 468 | 70,03 | 62,34 |
| 2500 | 9,05 | 19 373 | 70,40 | 62,66 |
| 2600 | 9,05 | 20 280 | 70,75 | 62,96 |
| 2700 | 9,06 | 21 186 | 71,09 | 63,25 |

Продолжение табл. V.10

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| 2800 | 5,47 | 12 669 | 50,21 | 45,69 |
| 2900 | 5,54 | 13 219 | 50,40 | 45,85 |
| 2000 | 5,62 | 13 777 | 50,59 | 46,00 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 38,98$ кал/г-атом \times
 \times град.

Продолжение табл. V.11

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| 2800 | 9,07 | 22 090 | 71,42 | 63,54 |
| 2900 | 9,08 | 23 000 | 71,74 | 63,81 |
| 3000 | 9,09 | 23 910 | 72,05 | 64,08 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2128$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 52,11$ кал/г-атом \times
 \times град.

Таблица V.12. Термодинамические функции четырехатомных молекул фосфора

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|---------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| 298 | 16,05 | 0 | 66,85 | 66,85 | 1200 | 19,57 | 16 940 | 92,50 | 78,39 |
| 400 | 17,51 | 1 710 | 71,78 | 67,51 | 1300 | 19,62 | 18 900 | 94,06 | 79,53 |
| 500 | 18,28 | 3 500 | 75,77 | 68,77 | 1400 | 19,65 | 20 860 | 95,52 | 80,62 |
| 600 | 18,73 | 5 360 | 79,16 | 70,23 | 1500 | 19,68 | 22 830 | 96,88 | 81,66 |
| 700 | 19,02 | 7 240 | 82,06 | 71,72 | 1600 | 19,70 | 24 800 | 98,15 | 82,65 |
| 800 | 19,21 | 9 150 | 84,61 | 73,18 | 1700 | 19,72 | 26 770 | 99,35 | 83,61 |
| 900 | 19,35 | 11 080 | 86,88 | 74,57 | 1800 | 19,74 | 28 740 | 100,47 | 84,51 |
| 1000 | 19,44 | 13 020 | 88,92 | 75,90 | 1900 | 19,75 | 30 720 | 101,54 | 85,38 |
| 1100 | 19,52 | 14 980 | 90,79 | 77,18 | 2000 | 19,76 | 32 690 | 102,55 | 86,21 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3380$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 66,85$ кал/ г-атом · град.

Энтальпия. По оценке [33] величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3380 \pm 10$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного фосфора в состоянии четырехатомного идеального газа равна $S_{298}^\circ = 66,85 \pm 0,08$ кал/моль \times град [33].

Характеристики реакций. По данным [33], для реакции $1/4 P_{4(g)} = 1/2 P_{2(g)}$ энергия диссоциации составляет $D_0^\circ = 13 630 \pm \pm 100$ кал/г-атом, а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^\circ = 288 320 \pm 1000$ кал/моль. Энтальпия, энтропия и свободная энергия образования составляют

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = 14\,080 \text{ кал/моль}; \Delta S_{f,298}^{\circ} = 47,22 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; \Delta G_{f,298}^{\circ} = -5836 \text{ кал/моль.}$$

Термодинамические функции. Совпадающие величины термодинамических функций фосфора в состоянии четырехатомного идеального газа табулированы в температурных интервалах 298—1000 К [33] и 298—2000 К [35]. В табл. V.12 представлены данные работы [35].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ианделли А.* Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений редкоземельных металлов с P, As, Sb, Bi, Se, Te. — В кн.: Новые исследования редкоземельных металлов. М.: Мир, 1964, с. 78—88.
2. *Schmid R., Hahn H.* Über Polyphosphide des Lanthans und Cers — Z. anorg. und allg. Chem., 1970, 372, N 1, S. 106—112
3. *Wichelhaus W., Schnering H. G. V.* Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide: Die Pentaphosphide des Lanthans und Neodyms. LaP₅ und NdP₅. — Z. anorg. und allg. Chem., 1976, 419, N 1, S. 77—86.
4. *Wichelhaus W., Schnering H. G. V.* LaP₅, ein neues Lanthanpolyphosphid: Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide. — Naturwissenschaften, 1975, 62, N 4, S. 180.
5. *Oto S., Nomura K., Hayakawa H.* Synthesis of new rare-earth phosphides. — J. Less-Common Metals, 1974, 38, N 2/3, p. 119—130.
6. *Брыгалова Г. П., Миронов К. Е.* О фосфидах европия. — В кн.: Получение и исследование свойств соединений редкоземельных металлов. Киев: Наук. думка, 1975, с. 88—94.
7. *Миронов К. Е., Брыгалова Г. П.* Синтез EuP₂. — Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1974, 10, № 5, с. 920—922.
8. *Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л.* Фосфор. — Киев: Изд-во АН УССР, 1961. — 128 с.
9. *Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л., Ендржевецкая С. Н., Тихонова Н. Н.* Получение и некоторые свойства фосфидов редкоземельных элементов. — Укр. хим. журн., 1966, 32, № 2, с. 115—118.
10. *Синицина Е. Д., Васильева И. Г., Миронов К. Е.* Химические свойства монофосфидов церия, празеодима, иттербия. — В кн.: Химия фосфидов с полупроводниковыми свойствами. — Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1970, с. 71—75.
11. *Busch G.* Magnetic properties of rare-earth compounds. — J. Appl. Phys., 1967, 38, N 3, p. 1386—1394.
12. *Торбов В. И., Чукалин В. И., Ярембаш Е. И.* Синтез и некоторые свойства ряда фосфидов редкоземельных металлов. — В кн.: Электронное строение и физические свойства твердого тела. Киев: Наук. думка, 1972, т. 2, с. 136—142.
13. *Yaguchi K.* Magnetic and electric properties of GdP, TbP and DyP. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, N 6, p. 1226.
14. *Chua K. S., Pratt I. N.* A simple direct-reaction calorimeter and some observations of the heats of formation of IIIA-VB sodium chloride structures. — Thermochim. acta, 1974, 8, N 4, p. 409—421.
15. *Гордиенко С. П., Гольник В. Ф.* Термодинамические функции твердых монофосфидов цериевой подгруппы и гадолиния. — В кн.: Получение, свойства и применение фосфидов. Киев: Наук. думка, 1977, с. 66—71.
16. *Миронов К. Е., Пауков И. Е., Рахменкулов Ф. С., Фролова Г. И.* Термодинамические свойства монофосфида лантана в температурном интервале 12—309 К. — Журн. физ. химии, 1975, 49, № 1, с. 264.
17. *Васильева И. Г., Миронов К. Е., Миронов Ю. И.* Некоторые свойства монофосфида церия. — В кн.: Редкоземельные металлы и их соединения. Киев: Наук. думка, 1971, с. 160—165.
18. *Миронов К. Е., Васильева И. Г.* Фосфида редкоземельных металлов. — В кн.: Химия фосфидов с полупроводниковыми свойствами. Новосибирск: Наука, 1970, с. 56—66.
19. *Миронов К. Е., Васильева И. Г., Миронов Ю. И., Прохорова И. М.* О термической устойчивости монофосфида празеодима. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1968, 4, № 11, с. 1869—1873.
20. *Торбов В. И., Егоров Л. А., Чукалин В. И., Ярембаш Е. И.* Область гомогенности монофосфида празеодима. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1972, 8, № 7, с. 1308—1309.
21. *Gingerich K. A.* Application of high-temperature mass-spectrometry to the determination of the enthalpy-composition function of non-stoichiometric binary compounds. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 8, p. 1660—1664.
22. *Franceschi E., Olcese G. L.* Structural and magnetic properties of nonstoichiometric praseodymium monophosphide. — J. Phys. Chem. Sol., 1969, 30, N 4, p. 903—904.
23. *Миронов К. Е., Васильева И. Р., Миронов Ю. И., Прохорова И. М.* Термиче-

- ская устойчивость монофосфида празеодима. — В кн.: Химия фосфидов с полупроводниковыми свойствами. Новосибирск : Наука, 1970, с. 84—87.
24. *Торбов В. И.* Синтез и исследование фосфидов редкоземельных металлов ; Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Черноголовка, 1973. — 22 с.
 25. *Gingerich K. A.* Verdampfung u Stabilität von Monophosphiden einiger Übergangsmetalle. — *Angew. Chemie*, 1964, 76, N 3, S. 582.
 26. *Гитов С. А., Миронов К. Е., Пауков И. Е., Рахменкулов Ф. С.* Термодинамические свойства фосфида празеодима при низких температурах. — *Журн. физ. химии*, 1972, 46, № 2, с. 539.
 27. *Торбов В. И., Егоров Л. А., Чукалин В. И., Ярембаш Е. И.* О термической устойчивости монофосфидов редкоземельных металлов. — *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы*, 1971, 7, № 9, с. 1618—1619.
 28. *Гольник В. Ф., Гордиенко С. П., Миронов К. Е.* Область гомогенности монофосфида самария. — В кн.: Получение, свойства и применение фосфидов. Киев: Наук. думка, 1977, с. 71—76.
 29. *Миронов К. Е., Пауков И. Е., Рахменкулов Ф. С., Фролова Г. И.* Термодинамические свойства фосфида самария. — *Журн. физ. химии*, 1976, 50, № 9, с. 2443.
 30. *Миронов К. Е., Пауков И. Е., Рахменкулов Ф. С., Суховой К. С.* Исследование некоторых термодинамических свойств монофосфида европия. — *Журн. физ. химии*, 1977, 51, № 3, с. 772.
 31. *Миронов К. Е., Васильева И. Г., Васильев Я. В., Миронов Ю. И.* О протяженности области гомогенности фазы GdP. — *Журн. физ. химии*, 1971, 16, № 7, с. 1771—1775.
 32. *Васильева И. Г., Миронов К. Е.* Даление и состав пара монофосфида гадолиния. — *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы*, 1976, 12, № 11, с. 1939—1942.
 33. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al.* — Ohio : Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
 34. *Самсонов Г. В.* Физико-химические свойства элементов. — Киев : Наук. думка, 1965. — 807 с.
 35. *Stull D. R., Sinke G. C.* Thermodynamic properties of the elements. — Washington : Amer. chem. soc., 1956. — 234 p.
 36. *Васильева И. Г., Миронов К. Е.* Давление пара PrP. — *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы*, 1972, 8, № 10, с. 1852—1854.
 37. *Васильева И. Г., Виноградов Ю. В., Миронов К. Е., Курочкина Л. И.* Исследование упругости диссоциации монофосфида празеодима. — В кн.: Восьмая отчет. науч. конф. ИНХ СО АН СССР ; Тез. докл. Новосибирск : Наука, 1971, с. 37.
 38. *Гольник В. Ф., Гордиенко С. П., Миронов К. Е.,* — *Журн. физ. химии*, 1979, 53, №2, с. 490—491.

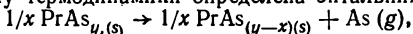
Арсениды — малоизученные соединения редкоземельных металлов. В настоящее время установлено существование арсенидов: Ln_6As_3 , Ln_4As_3 , LnAs и LnAs_2 , изучены способы их получения и кристаллографические характеристики [1, 2, 6]. Сведения о физических и физико-химических, в частности термодинамических, свойствах арсенидов редкоземельных металлов крайне ограничены и относятся в основном к моноарсенидам, которые считаются наиболее стабильными соединениями в системах $\text{Ln} - \text{As}$ [1, 3, 6].

Моноарсениды редкоземельных металлов кристаллизуются в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl , причем величина периода решетки уменьшается от моноарсенида лантана к моноарсениду лютеция [1]. В литературе имеются сведения об энтальпиях образования и атомизации моноарсенидов редкоземельных металлов и высокотемпературном поведении моноарсенида празеодима [4, 6, 7].

Авторы работы [5], используя динамический дифференциальный калориметр, определили стандартные величины энтальпий образования моноарсенидов от лантана до лютеция, за исключением моноарсенида европия. Энтальпии образования и атомизации моноарсенидов скандия, иттрия, лантана и лютеция оценены сравнением с соответствующими величинами для моноантимонидов, полученных методом прямого синтеза в калориметре [4]. В пределах экспериментальных ошибок величины энтальпий образования моноарсенидов лантана и лютеция, полученные в работах [4, 5], совпадают. Энтальпии атомизации рассчитаны при использовании данных по энтальпиям образования. Эти данные вместе с величинами молекулярных весов и периодов решетки приведены в табл. VI.1.

Высокотемпературное поведение моноарсенида празеодима исследовано масс-спектрометрическим методом в сочетании с кнудсеновским способом испарения в температурном интервале 1670—1930 К [9].

В паре моноарсенида празеодима обнаружены только атомы мышьяка, интенсивность ионного тока которых в начальной стадии испарения уменьшается, на основании чего сделан вывод, что моноарсенид празеодима обладает областью гомогенности. Нижний предел области гомогенности соответствует составу $\text{PrAs}_{0,85}$. На основании обработки результатов измерений по второму закону термодинамики определена энтальпия реакции



величина которой равна $\Delta H_{1870}^{\circ} = 124\,000 \pm 2500$ кал.

В заключение приводим термодинамические характеристики мышьяка.

МЫШЬЯК

Конденсированное состояние

Мышьяк (As). Атомный вес 74,9216.

Структура. α -As имеет ромбоэдрическую структуру с величиной периода $a = 4,131$ Å, $\alpha = 54^{\circ}10'$ [7, 8]. Две другие формы мышьяка имеют:

одна — кубическую, а вторая — орторомбическую структуры [7]. Три аморфные формы обозначены — β , γ , δ . причем переход β , γ , δ в α происходит при температуре 550—581 К [6].

Температура плавления мышьяка составляет 1081 ± 1 К [6].

Теплоемкость. Результаты измерений низкотемпературной теплоемкости мышьяка в диапазоне 0,7—298 К обобщены в работе [7], причем $C_{p,298} = 5,90 \pm 0,01$ кал/г-атом · град.

Энтальпия мышьяка определена в температурном интервале 373—1168 К [7]. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости получена величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1223 \pm 2$ кал/г-атом [7].

Энтропия. Стандартная энтропия мышьяка $S_{298}^{\circ} = 8,53 \pm 0,01$ кал/г-атом · град [7] и $S_{298} = 8,40$ кал/г-атом · град [10].

Состав пара. Масс-спектрометрические исследования показали, что пар мышьяка состоит из атомов $As_{(g)}$ и молекул $As_{2(g)}$, $As_{3(g)}$, $As_{4(g)}$ [7].

Характеристики реакций. Для реакций $As_{(s)} = As_{(g)}$, $As_{(s)} = 1/2 As_{2(g)}$, $As_{(s)} = 1/3 As_{3(g)}$ и $As_{(s)} = 1/4 As_{4(g)}$ энтальпии сублимации равны: $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 72\,120 \pm 550$ кал/г-атом, $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 26\,410 \pm 850$ кал/г-атом, $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 20\,827 \pm 3000$ кал/г-атом, $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 9160 \pm 100$ кал/г-атом соответственно [7].

Термодинамические функции твердого мышьяка табулированы для широкого температурного интервала 298—3000 К в работе [10], причем до 2000 К они совпадают с данными [7].

В табл. VI.2 представлены термодинамические данные, заимствованные из работы [10].

Идеальный газ

Мышьяк (As). Атомный вес 74,9216.

Теплоемкость газообразного атомарного мышьяка при 298 К $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001$ кал/г-атом · град [10].

Энтальпия. По оценке [6], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1$ кал/г-атом.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного мышьяка $S_{298}^{\circ} = 41,61 \pm 0,01$ кал/г-атом · град [7].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования газообразного атомарного мышьяка составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 72\,120$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 241,89$ кал/г-атом · град; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 62\,220$ кал/г-атом.

Термодинамические функции газообразного мышьяка приведены в работах [7] и [10]. В связи с тем что значения термодинамических функций в указанных работах совпадают, а температурный интервал в работе [10] шире, в табл. VI.3 представлены данные работы [10].

Двухатомный мышьяк (As_2). Молекулярный вес 149,8432.

Теплоемкость газообразного двухатомного мышьяка при 298 К $C_{p,298} = 8,36 \pm 0,02$ кал/моль · град [10].

Энтальпия. По оценке [7], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2252 \pm 4$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного мышьяка в состоянии двухатомного идеального газа $S_{298}^{\circ} = 57,19$ кал/моль · град [10] и $S_{298} = 57,55 \pm 0,05$ кал/моль · град [7].

Характеристики реакций. В работе [7] рекомендована величина энергии диссоциации — $D_0^{\circ} = 91\,420 \pm 540$ кал/моль. Стандартная энтальпия,

Таблица VI.1. Термодинамические характеристики моноарсенидов редкоземельных металлов

| Арсенид | Молекулярный вес | Период решетки | Энтальпия образования $-\Delta H_f^{\circ}, 298^{\circ}$ кал/моль | Энтальпия атомизации $\Delta H_{at, 298}^{\circ}$ кал/моль |
|---------|------------------|----------------|---|--|
| ScAs | 119,878 | 5,847 | 65 200 ± 6 000 [4] | 227 800 [4] |
| YAs | 163,827 | 5,805 | 77 400 ± 3 400 [4] | 251 200 [4] |
| LaAs | 213,832 | 6,137 | 73 000 ± 4 500 [4] | 248 300 [4] |
| | | | 73 000 ± 4 500 [5] | |
| CeAs | 215,042 | 6,072 | 68 900 ± 3 000 [5] | 252 600 |
| PrAs | 215,829 | 6,009 | 73 400 ± 3 100 [5] | 234 600 |
| NdAs | 219,162 | 5,970 | 72 700 ± 3 500 [5] | 223 100 |
| SmAs | 225,272 | 5,921 | 72 000 ± 3 500 [5] | 193 500 |
| GdAs | 232,172 | 5,862 | 74 400 ± 3 200 [5] | 241 500 |
| TbAs | 233,846 | 5,827 | 75 000 ± 3 400 [5] | 240 000 |
| DyAs | 237,422 | 5,803 | 78 100 ± 5 000 [5] | 221 600 |
| HoAs | 239,852 | 5,759 | 72 300 ± 3 300 [5] | 216 900 |
| CrAs | 242,182 | 5,745 | 75 600 ± 3 200 [5] | 223 500 |
| ErAs | 243,856 | 5,721 | 72 800 ± 3 200 [5] | 204 000 |
| YbAs | 247,962 | 5,702 | 61 800 ± 2 900 [5] | 170 200 |
| LuAs | 249,889 | 5,680 | 75 200 [4] | |
| | | | 75 600 ± 3 100 [5] | 249 700 [4] |

Таблица VI.2. Термодинамические функции твердого мышьяка

| T | C_p | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|-------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 5,90 | 0 | 8,40 | 8,40 |
| 400 | 6,12 | 610 | 10,16 | 8,64 |
| 500 | 6,34 | 1 240 | 11,56 | 9,08 |
| 600 | 6,56 | 1 880 | 12,73 | 9,60 |
| 700 | 6,78 | 2 540 | 13,75 | 10,13 |
| 800 | 7,01 | 3 230 | 14,68 | 10,65 |
| 900 | 4,44 | 26 630 | 33,39 | 3,81 |
| 1000 | 4,44 | 27 070 | 33,86 | 6,79 |
| 1100 | 4,45 | 27 520 | 34,28 | 9,27 |
| 1200 | 4,45 | 27 960 | 34,67 | 11,37 |
| 1300 | 4,46 | 28 410 | 35,03 | 13,18 |
| 1400 | 4,46 | 28 850 | 35,36 | 14,76 |
| 1500 | 4,46 | 29 300 | 35,67 | 16,14 |
| 1600 | 4,46 | 29 740 | 35,95 | 17,37 |
| 1700 | 4,46 | 30 190 | 36,22 | 18,47 |
| 1800 | 4,46 | 30 640 | 36,48 | 19,46 |

Таблица VI.3. Термодинамические функции одноатомного мышьяка

| T | C_p | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|-------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 4,97 | 0 | 41,61 | 41,61 |
| 400 | 4,97 | 506 | 43,07 | 41,81 |
| 500 | 4,97 | 1003 | 44,18 | 42,18 |
| 600 | 4,97 | 1500 | 45,09 | 42,59 |
| 700 | 4,97 | 1996 | 45,85 | 43,00 |
| 800 | 4,97 | 2493 | 46,52 | 43,41 |
| 900 | 4,97 | 2990 | 47,10 | 43,78 |
| 1000 | 4,97 | 3487 | 47,62 | 44,14 |
| 1100 | 4,97 | 3984 | 48,10 | 44,48 |
| 1200 | 4,97 | 4481 | 48,53 | 44,80 |
| 1300 | 4,97 | 4978 | 48,93 | 45,11 |
| 1400 | 4,98 | 5475 | 49,30 | 45,39 |
| 1500 | 4,99 | 5973 | 49,64 | 45,66 |
| 1600 | 5,00 | 6472 | 49,96 | 45,92 |
| 1700 | 5,01 | 6973 | 50,27 | 46,17 |
| 1800 | 5,04 | 7475 | 50,55 | 46,40 |

Продолжение табл. VI.2

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1900 | 4,46 | 31 080 | 36,72 | 20,37 |
| 2000 | 4,46 | 31 530 | 36,95 | 21,19 |
| 2100 | 4,47 | 31 970 | 37,17 | 21,95 |
| 2200 | 4,47 | 32 420 | 37,37 | 22,64 |
| 2300 | 4,47 | 32 870 | 37,57 | 23,28 |
| 2400 | 4,47 | 33 310 | 37,76 | 23,89 |
| 2500 | 4,47 | 33 760 | 37,94 | 24,44 |
| 2600 | 4,47 | 34 210 | 38,12 | 24,97 |
| 2700 | 4,47 | 34 650 | 38,29 | 25,46 |
| 2800 | 4,47 | 35 100 | 38,45 | 25,92 |
| 2900 | 4,47 | 35 500 | 38,61 | 26,36 |
| 3000 | 4,47 | 35 990 | 38,76 | 26,77 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 1223$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 8,40$ кал/г-атом \times
 \times град.

Продолжение табл. VI.3

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1900 | 5,06 | 7 980 | 50,83 | 46,63 |
| 2000 | 5,10 | 8 488 | 51,09 | 46,85 |
| 2100 | 5,14 | 9 000 | 51,34 | 47,06 |
| 2200 | 5,18 | 9 516 | 51,58 | 47,26 |
| 2300 | 5,24 | 10 037 | 51,81 | 47,45 |
| 2400 | 5,30 | 10 563 | 52,03 | 47,63 |
| 2500 | 5,36 | 11 096 | 52,25 | 47,82 |
| 2600 | 5,43 | 11 635 | 52,46 | 47,99 |
| 2700 | 5,50 | 12 181 | 52,67 | 48,16 |
| 2800 | 5,57 | 12 735 | 52,87 | 48,33 |
| 2900 | 5,65 | 13 296 | 53,06 | 48,48 |
| 3000 | 5,73 | 13 866 | 53,26 | 48,64 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 41,61$ кал/г-атом \times
 \times град.

Таблица VI.4. Термодинамические функции двухатомных молекул мышьяка

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,36 | 0 | 57,19 | 57,19 | 1700 | 8,91 | 12 370 | 72,44 | 65,17 |
| 400 | 8,59 | 865 | 59,68 | 57,52 | 1800 | 8,91 | 13 270 | 72,95 | 65,58 |
| 500 | 8,71 | 1 730 | 61,62 | 58,16 | 1900 | 8,92 | 14 160 | 73,43 | 65,98 |
| 600 | 8,78 | 2 605 | 63,21 | 58,87 | 2000 | 8,93 | 15 050 | 73,89 | 66,37 |
| 700 | 8,82 | 3 485 | 64,57 | 59,60 | 2100 | 8,93 | 15 940 | 74,33 | 66,74 |
| 800 | 8,85 | 4 365 | 65,74 | 60,29 | 2200 | 8,93 | 16 840 | 74,74 | 67,09 |
| 900 | 8,87 | 5 255 | 66,78 | 60,95 | 2300 | 8,93 | 17 730 | 75,14 | 67,44 |
| 1000 | 8,88 | 6 140 | 67,72 | 61,58 | 2400 | 8,93 | 18 620 | 75,52 | 67,77 |
| 1100 | 8,89 | 7 030 | 68,56 | 62,17 | 2500 | 8,93 | 19 520 | 75,88 | 68,08 |
| 1200 | 8,90 | 7 920 | 69,34 | 62,74 | 2600 | 8,93 | 20 410 | 76,24 | 68,39 |
| 1300 | 8,91 | 8 810 | 70,05 | 63,28 | 2700 | 8,93 | 21 300 | 76,57 | 68,69 |
| 1400 | 8,91 | 9 700 | 70,71 | 63,79 | 2800 | 8,93 | 22 200 | 76,90 | 68,98 |
| 1500 | 8,91 | 10 590 | 71,33 | 64,27 | 2900 | 8,93 | 23 090 | 77,21 | 69,25 |
| 1600 | 8,91 | 11 480 | 71,90 | 64,73 | 3000 | 8,93 | 23 980 | 77,51 | 69,52 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2252$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 57,19$ кал/моль \cdot град.

Таблица VI.5. Термодинамические функции трехатомных молекул мышьяка

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 14,11 | 0 | 74,12 | 74,12 |
| 400 | 14,44 | 1 455 | 78,32 | 74,68 |
| 500 | 14,60 | 2 910 | 81,56 | 75,74 |
| 600 | 14,69 | 4 374 | 84,23 | 76,94 |
| 700 | 14,75 | 5 847 | 86,50 | 78,15 |
| 800 | 14,78 | 7 323 | 88,47 | 79,32 |
| 900 | 14,80 | 8 802 | 90,22 | 80,44 |
| 1000 | 14,82 | 10 284 | 91,78 | 81,50 |
| 1100 | 14,83 | 11 766 | 93,19 | 82,50 |
| 1200 | 14,85 | 12 351 | 94,48 | 83,44 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3537$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 74,12$ кал/моль · град.

Таблица VI.6. Термодинамические функции четырехатомных молекул мышьяка

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 18,48 | 0 | 75,00 | 75,00 | 1200 | 19,76 | 17 590 | 102,00 | 87,35 |
| 400 | 19,10 | 1 920 | 80,54 | 75,74 | 1300 | 19,78 | 19 560 | 103,60 | 88,56 |
| 500 | 19,35 | 3 840 | 84,83 | 77,15 | 1400 | 19,80 | 21 540 | 105,00 | 89,62 |
| 600 | 19,49 | 5 790 | 88,37 | 78,72 | 1500 | 19,81 | 23 520 | 106,40 | 90,72 |
| 700 | 19,58 | 7 740 | 91,39 | 80,34 | 1600 | 19,82 | 25 500 | 107,70 | 91,77 |
| 800 | 19,64 | 9 700 | 94,00 | 81,88 | 1700 | 19,82 | 27 490 | 108,90 | 92,73 |
| 900 | 19,69 | 11 670 | 96,30 | 83,34 | 1800 | 19,83 | 29 470 | 110,00 | 93,63 |
| 1000 | 19,72 | 13 640 | 98,40 | 84,76 | 1900 | 19,83 | 31 450 | 111,10 | 94,55 |
| 1100 | 19,74 | 15 610 | 100,30 | 86,11 | 2000 | 19,84 | 33 430 | 112,10 | 95,39 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4192$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 75,00$ кал/моль · град.

энтропия и свободная энергия образования газообразного двухатомного мышьяка составляют: $\Delta H_{f,298}^\circ = 52 820$ кал/моль; $\Delta S_{f,298}^\circ = 177,16$ кал/моль · град; $\Delta G_{f,298}^\circ = 40 670$ кал/моль.

Термодинамические функции мышьяка в состоянии двухатомного идеального газа табулированы в температурных интервалах 298—1200 К [7] и 298—3000 К [10]. В связи с тем что данные работ [7] и [10] совпадают а температурный интервал в работе [10] шире, в табл. VI.4 приведены результаты [10].

Трехатомный мышьяк (As_3). Молекулярный вес 224,7648.

Теплоемкость газообразного трехатомного мышьяка при 298 К $C_{p,298} = 14,11$ кал/моль · град [7].

Энтальпия. По оценке [7], величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3537$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия мышьяка в состоянии трехатомного идеального газа равна $S_{298}^{\circ} = 74,12$ кал/моль · град [7].

Характеристики реакций. Для реакции $1/3As_{3(g)} = 1/3As_{2(g)} + 1/3As_{(g)}$ энергия диссоциации составляет $D_0^{\circ} = 20\,820 \pm 2300$ кал/г-атом [7], а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 153\,880 \pm 7\,500$ кал/моль. Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования газообразного трехатомного мышьяка составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 62\,480$ кал/моль; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 209,56$ кал/моль · град; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 47\,900$ кал/моль.

Термодинамические функции. В интервале температур 298—1200 К табулированы в работе [7] и приведены в табл. VI.5

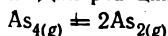
Четырехатомный мышьяк (As_4). Молекулярный вес 299,6864.

Теплоемкость газообразного четырехатомного мышьяка при 298 К $C_{p,298} = 18,48 \pm 0,30$ кал/моль · град [10].

Энтальпия. По оценке [6], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 4192 \pm 150$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия мышьяка в состоянии четырехатомного идеального газа равна $S_{298} = 75,00 \pm 1,0$ кал/моль · град [7] и $S_{298}^{\circ} = 78,23$ кал/моль · град [6].

Характеристики реакций. Для реакции



энергия диссоциации равна $D_0^{\circ} = 68\,728 \pm 4150$ кал/моль, а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 251\,568 \pm 6000$ кал/моль. Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования четырехатомного газообразного мышьяка составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 36\,640$ кал/моль; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 122,89$ кал/моль · град; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 24\,300$ кал/моль.

Термодинамические функции мышьяка в состоянии четырехатомного идеального газа табулированы в температурном интервале 298—2000 К [10], а в интервале 298—1200 К — в работе [7]. Причем различие в данных [7] и [10] не превышает 4%.

В табл. VI.6 приведены результаты работы [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ианделли А. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений редкоземельных металлов с Р, As, Sb, Bi, Se, Te. — В кн.: Новые исследования редкоземельных металлов. М.: Мир, 1964, с. 78—88.
2. Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов. — М.: Мир, 1970. — Т. 1. 456 с.
3. Баянов А. П. Термодинамика взаимодействия редкоземельных металлов с элементами периодической системы. — Успехи химии, 1975, 44, № 2, с. 243—259.
4. Chau K. S., Pratt I. N. A simple direct-reaction calorimeter and some observations of the heats of formation of IIIA—VB sodium chloride structures. — Thermochim. acta, 1974, 8, N 4, p. 409—421.
5. Hanks R., Faktor M. Quantitative application of dynamic differential calorimetry. — Trans. Faraday Soc., 1967, 63, N 5, p. 1130—1135.
6. Ono S., Despault J. G., Calvert I. D., Taylor J. B. Rare-earth arsenides. — J. Less-Common Metals, 1970, 22, N 1, p. 51—59.
7. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al. — Ames: Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
8. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства элементов. — Киев: Наук. думка, 1965. — 807 с.
9. Glingertich K. Q. Application of high-temperature mass-spectrometry to the determination of the enthalpy-composition function of non-stoichiometric binary compounds — J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 8, p. 1660—1664.
10. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic properties of the elements. — Washington: Amer. chem. soc., 1956. — 234 p.

VII. АНТИМОНИДЫ

В системе Ln — Sb установлено существование соединений Ln_5Sb_2 , Ln_2Sb , Ln_5Sb_3 , Ln_3Sb_2 , Ln_4Sb_3 , Ln_5Sb_4 , LnSb , LnSb_2 [1—9, 13, 15—18, 24—28].

В настоящее время изучены способы получения и кристаллическая структура всех соединений редкоземельных металлов с сурьмой [5, 7, 9]. Исследованы диаграммы состояния систем Y — Sb, La — Sb, Nd — Sb, Yb — Sb и фрагменты диаграмм состояния систем Gd — Sb и Dy — Sb. Из диаграмм состояния следует, что наиболее тугоплавкими соединениями являются моноантимониды (температуры плавления достигают 2500 К) [9, 10].

Сведения о термодинамических характеристиках антимонидов крайне ограничены.

Нами на основании литературных данных по физическим свойствам моноантимонидов проведена оценка теплоемкости твердых антимонидов церевой подгруппы и гадолиния способом учета вкладов в теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции [20].

АНТИМОНИДЫ СКАНДИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид скандия (ScSb). Молекулярный вес 166,706.

Структура. Моноантимонид скандия кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,383 \text{ \AA}$ [29].

Характеристики реакций. Авторы [14] калориметрическим методом определили энтальпию образования моноантимонида скандия в интервале температур 420—1820 К, $\Delta H_{f,753}^\circ = -31\,400 \pm 2000$ кал/моль. На основании литературных и экспериментальных данных рассчитана энтальпия атомизации моноантимонида скандия $\Delta H_{at,750}^\circ = 185\,000$ кал/моль [14].

АНТИМОНИДЫ ИТРИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид иттрия (YSb). Молекулярный вес 210,655.

Структура. Моноантимонид иттрия кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки

$a = 6,188 \text{ \AA}$ [7—9]. Температура плавления моноантимонида иттрия, измеренная в работе [10], равна $2600 \pm 40 \text{ K}$.

Характеристики реакций. Энтальпия образования моноантимонида иттрия, определенная калориметрическим методом в интервале 420—1820 K, составляет $\Delta H_{f,767}^{\circ} = -53\,000 \pm 2100 \text{ кал/моль}$. На основании экспериментальных и литературных данных рассчитана энтальпия атомизации моноантимонида иттрия $\Delta H_{at,767}^{\circ} = 217\,700 \text{ кал/моль}$ [14].

АНТИМОНИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Антимонид лантана (La_2Sb). Молекулярный вес 399,570.

Структура. Антимонид лантана La_2Sb кристаллизуется в тетрагональную структуру со структурным типом Ti_2Bi и величиной периодов $a = 4,626$, $c = 18,06 \text{ \AA}$ [15]. При 1698 K происходит плавление La_2Sb с частичным разложением [32].

Характеристики реакций. В системе лантан — сурьма методом ЭДС получены значения энтальпии, энтропии и свободной энергии образования антимонида лантана La_2Sb в температурном интервале 653—803 K: $\Delta H_{f,728}^{\circ} = -33\,960 \pm 870 \text{ кал/г-атом}$ ($-101\,880 \pm 2610 \text{ кал/моль}$); $\Delta S_{f,728}^{\circ} = -3,53 \pm 1,23 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ($-10,59 \pm 3,69 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$); $\Delta G_{f,728}^{\circ} = -31\,360 \pm 20 \text{ кал/г-атом}$ ($-94\,080 \pm 60 \text{ кал/моль}$) [4].

Антимонид лантана (La_5Sb_3). Молекулярный вес 1059,800.

Структура. Антимонид лантана La_5Sb_3 кристаллизуется в гексагональную структуру типа Mn_5Si_3 с величиной периодов $a = 9,420$, $c = 6,620 \text{ \AA}$ [18].

Характеристики реакций. Методом ЭДС получены энтальпия, энтропия и свободная энергия образования антимонида лантана La_5Sb_3 в температурном интервале 653—803 K [13]: $\Delta H_{f,728}^{\circ} = -35\,340 \pm 650 \text{ кал/г-атом}$ ($-282\,720 \pm 5200 \text{ кал/моль}$); $\Delta S_{f,728}^{\circ} = -3,07 \pm 0,83 \text{ кал/г-атом}$ ($-24,56 \pm 6,64 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$); $\Delta G_{f,730}^{\circ} = -33\,140 \pm 10 \text{ кал/г-атом}$ ($-265\,120 \pm 80 \text{ кал/моль}$).

Антимонид лантана (La_4Sb_3). Молекулярный вес 920,890.

Структура. Антимонид лантана La_4Sb_3 кристаллизуется в кубическую структуру типа анти- Th_3P_4 с величиной периода $a = 9,630 \text{ \AA}$ [17].

Характеристики реакций. Энтальпия, энтропия и свободная энергия образования антимонида лантана La_4Sb_3 при средней температуре опытов в интервале 653—803 K равны: $\Delta H_{f,728}^{\circ} = -35\,580 \pm 510 \text{ кал/г-атом}$ ($-243\,060 \pm 3570 \text{ кал/моль}$); $\Delta S_{f,728}^{\circ} = -2,81 \pm 0,74 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ($-1967 \pm 5,18 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$); $\Delta G_{f,730}^{\circ} = -33\,530 \pm 10 \text{ кал/г-атом}$ ($-234\,710 \pm 70 \text{ кал/моль}$) [13].

Моноантимонид лантана (LaSb). Молекулярный вес 260,660.

Структура. Моноантимонид лантана кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,499 \text{ \AA}$ [6—9]. Температура плавления моноантимонида лантана определена в [10] и составляет 2400 K.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость моноантимонида лантана измерена в интервалах 1,5—30 [12] и 1,5—70 K [11]. На основании литературных данных по физическим характеристикам нами оценена тепло-

емкость твердого моноантимонида лантана в интервале 298—2300 К, при чем $C_{p,298} = 12,07$ кал/моль · град.

Энтальпия. Графическим интегрированием теплоемкости определена величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2940$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия моноантимонида лантана — $S_{298}^{\circ} = 22,61$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Измерения методом ЭДС концентрационных гальванических элементов позволили авторам [4] определить энтальпию и энтропию образования и энергию Гиббса антимонида лантана состава $La_{0,53}Sb_{0,47}$ при средней температуре опытов в интервале 653—803 К: $\Delta H_{f,728}^{\circ} = -35\,420 \pm 440$ кал/г-атом ($-70\,840 \pm 880$ кал/моль); $\Delta S_{f,728}^{\circ} = -2,94 \pm 0,65$ кал/г-атом · град ($-5,88 \pm 1,30$ кал/моль · град); $\Delta G_{f,730}^{\circ} = -33\,250 \pm 10$ кал/г-атом ($-66\,500 \pm 20$ кал/моль). В скобках приведены величины для соединения, близкого по составу к LaSb.

Кроме того, для моноантимонида лантана рассчитаны стандартные энтальпия и энтропия образования:

$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -35\,000 \pm 500$ кал/г-атом ($-70\,000 \pm 1000$ кал/моль); $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -2,7 \pm 0,7$ кал/г-атом · град ($-5,4 \pm 1,4$ кал/моль · град) [4].

По оценке [14], энтальпии образования и атомизации моноантимонида лантана равны: $\Delta H_{f,767}^{\circ} = -52\,000$ кал/моль, $\Delta H_{at,767}^{\circ} = 218\,000$ кал/моль соответственно.

Термодинамические функции определены графическим интегрированием оцененной температурной зависимости теплоемкости в интервале 298—2300 К и табулированы в табл. VII.1.

Антимонид лантана (LaSb₂). Молекулярный вес 382,410.

Структура. Антимонид лантана LaSb₂ кристаллизуется в ромбическую структуру типа ZrSi₂ с величиной периодов: $a = 6,344$, $b = 6,175$, $c = 18,56$ Å [16]. При 1383 К происходит разложение LaSb₂ на жидкую фазу и твердый LaSb [32].

Характеристики реакций. В результате измерений методом ЭДС в температурном интервале 653—803 К определены значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования антимонида лантана LaSb₂ [4]:

$\Delta H_{f,728}^{\circ} = (-23\,250 \pm 190)$ кал/г-атом ($-69\,750 \pm 570$ кал/моль);

$\Delta S_{f,728}^{\circ} = (-1,28 \pm 0,26)$ кал/г-атом · град ($-3,84 \pm 0,78$ кал/моль × град);

$\Delta G_{f,730}^{\circ} = (-22\,320 \pm 10)$ кал/г-атом ($-66\,960 \pm 30$ кал/моль).

АНТИМОНИДЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид церия (CeSb). Молекулярный вес 261, 870.

Структура. Моноантимонид церия имеет гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,410$ Å [7—9]. По данным работы [10], температура плавления моноантимонида церия составляет 2550 К.

Теплоемкость. Авторы [11] измеряли низкотемпературную теплоемкость моноантимонида церия в температурном интервале 1,5—70 К. На основании литературных данных по физическим характеристикам рассчитана теплоемкость твердого моноантимонида церия в интервале 298—2600 К причем $C_{p,298} = 12,06$ кал/моль · град.

Энтальпия. В результате оценки теплоемкости получено значение энтальпии моноантимонида церия $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3098$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия моноантимонида церия по оценке составляет $S_{298}^{\circ} = 22,53$ кал/моль · град.

Термодинамические функции твердого моноантимонида церия рассчитаны на основании оценки теплоемкости в температурном интервале 298—2600 К и приведены в табл. VII.2.

АНТИМОНИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Моноантимонид празеодима (PrSb). Молекулярный вес 262,657.

Структура. Моноантимонид празеодима кристаллизуется в кубическую гранецентрированную структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,366$ Å [7—9]. Температура плавления моноантимонида празеодима, измеренная в работе [10], равна 2450 К.

Теплоемкость. На основании литературных данных по физическим характеристикам рассчитана теплоемкость твердого моноантимонида празеодима в интервале 298—2500 К, причем $C_{p,298} = 12,08$ кал/моль · град.

Энтальпия твердого моноантимонида празеодима рассчитана на основании данных по температурной зависимости теплоемкости — $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3293$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия твердого моноантимонида празеодима по оценке составляет $S_{298}^{\circ} = 24,77$ кал/моль · град.

Оцененные величины теплоемкости, энтальпии и энтропии удовлетворительно согласуются с данными работы [33].

Состав пара. Упругость пара моноантимонида празеодима определяли [19] эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрическим анализом пара в интервале температур 1430—1820 К. Автор отмечает, что испарение моноантимонида празеодима протекает с разложением на газообразную сурьму и конденсированную фазу, богатую празеодимом. Предполагается, что область гомогенности моноантимонида празеодима заключена между граничными составами $\text{PrSb}_{1,0}$ и $\text{PrSb}_{0,85}$.

Характеристика реакций. На основании исследований состава пара авторы [19] предполагают, что испарение протекает по реакции



При использовании второго закона термодинамики получено значение изменения энтальпии реакции для состава $\text{PrSb}_{0,85}$:

$$\Delta H_{1670}^{\circ} = 114\,000 \pm 1000 \text{ кал/моль.}$$

Термодинамические функции. На основании оценки теплоемкости рассчитаны значения термодинамических функций твердого моноантимонида празеодима в интервале температур 298—2500 К (табл. VII.3).

АНТИМОНИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Моноантимонид неодима (NdSb). Молекулярный вес 265,990.

Структура. Моноантимонид неодима кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки

$a = 6,322 \text{ \AA}$ [7—9]. Температура плавления измерена в работе [10] и равна 2400 К.

Теплоемкость. На основании литературных данных по физическим свойствам проведен расчет теплоемкости твердого моноантимонида неодима в температурном интервале 298—2400 К, причем $C_{p,298} = 12,12$ кал/моль · град.

Энтальпия. Графическим интегрированием температурной зависимости теплоемкости рассчитана энтальпия твердого моноантимонида неодима $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3390$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия моноантимонида неодима $S_{298}^{\circ} = 25,61$ кал/моль · град.

Термодинамические функции твердого моноантимонида неодима рассчитаны на основании оценки теплоемкости в температурном интервале 298—2400 К и приведены в табл. VII.4.

АНТИМОНИДЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид самария (SmSb). Молекулярный вес 272,100.

Структура. Моноантимонид самария кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,271 \text{ \AA}$ [7—9]. Температура плавления измерена в работе [10] и равна 2200 К.

Теплоемкость. На основании литературных данных по физическим свойствам в интервале 298—2200 К проведен расчет теплоемкости твердого моноантимонида самария, причем $C_{p,298} = 12,36$ кал/моль · град.

Энтальпия. На основании оценки теплоемкости рассчитана энтальпия моноантимонида самария $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3538$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия моноантимонида самария составляет $S_{298}^{\circ} = 24,93$ кал/моль · град.

Термодинамические функции твердого моноантимонида самария оценены в интервале температур 298—2200 К и приведены в табл. VII.5.

АНТИМОНИДЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид европия (EuSb). Молекулярный вес 273,710.

Моноантимонид европия в настоящее время еще не синтезирован. Температура плавления оценена по аналогии с другими антимонидами и составляет 2100 К.

Теплоемкость. На основании сопоставления физических характеристик для остальных моноантимонидов редкоземельных металлов оценена теплоемкость твердого моноантимонида европия в температурном интервале 289—2100 К, причем $C_{p,298} = 12,79$ кал/моль · град.

Энтальпия. На основании оценки теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3957$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия моноантимонида европия равна $S_{298}^{\circ} = 28,84$ кал/моль · град.

Термодинамические функции твердого моноантимонида европия рассчитаны на основании оценки теплоемкости в интервале температур 298—2100 К. Данные этого расчета приведены в табл. VII.6.

АНТИМОНИДЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

Антимонид гадолия (Gd_5Sb_3). Молекулярный вес 1151,500.

Структура. Антимонид гадолия Gd_5Sb_3 кристаллизуется в гексагональную структуру типа Mn_5Si_3 с величиной периодов $a = 9,180$, $c = 6,463$ Å [23].

При 1673 ± 50 К Gd_5Sb_3 разлагается на жидкую фазу и твердый антимонид Gd_4Sb_3 [32].

Характеристики реакций Методом ЭДС получены энтальпия, энтропия и свободная энергия образования антимонида гадолия состава Gd_5Sb_3 в интервале температур 693—858 К:

$$\Delta H_{f,775}^{\circ} = -33\,920 \pm 600 \text{ кал/г-атом } (-271\,360 \pm 4800 \text{ кал/моль});$$

$$\Delta S_{f,775}^{\circ} = -5,75 \pm 0,84 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град } (-46,0 \pm 6,72 \text{ кал/моль} \cdot \text{град});$$

$$\Delta G_{f,775}^{\circ} = -29\,820 \pm 150 \text{ кал/г-атом } (-238\,560 \pm 1200 \text{ кал/моль}) [4].$$

Антимонид гадолия (Gd_4Sb_3). Молекулярный вес 994,250.

Структура. Антимонид гадолия Gd_4Sb_3 кристаллизуется в кубическую структуру типа анти- Th_3P_4 с величиной периода $a = 9,224$ Å [22].

Температура плавления антимонида гадолия Gd_4Sb_3 составляет 2050 К [22]. По данным, приведенным в [32], при 2023 ± 50 К Gd_4Sb_3 разлагается на жидкую фазу и твердый $GdSb$.

Характеристики реакций Энтальпия, энтропия и свободная энергия образования антимонида гадолия Gd_4Sb_3 рассчитаны из результатов измерений ЭДС в температурном интервале 693—858 К и составляют:

$$\Delta H_{f,775}^{\circ} = (-34\,670 \pm 680) \text{ кал/г-атом } (-242\,690 \pm 4760 \text{ кал/моль});$$

$$\Delta S_{f,775}^{\circ} = (-4,36 \pm 0,92) \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град } (-30,52 \pm 6,44 \text{ кал/моль} \times \text{град});$$

$$\Delta G_{f,775}^{\circ} = (-31\,560 \pm 180) \text{ кал/г-атом } (-220\,920 \pm 1260 \text{ кал/моль}) [21].$$

Моноантимонид гадолия ($GdSb$). Молекулярный вес 279,00.

Структура. Моноантимонид гадолия кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,217$ Å [7—9]. Температура плавления моноантимонида гадолия, измеренная в работе [10], равна 2200 К.

Теплоемкость. На основании литературных данных по физическим свойствам проведен расчет теплоемкости твердого моноантимонида гадолия в интервале температур 298—2200 К, причем $C_{p,298} = 12,15$ кал/моль \times град [20].

Энтальпия. Графическим интегрированием температурной зависимости теплоемкости определена величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3715$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия твердого моноантимонида гадолия равна $S_{298}^{\circ} = 27,73$ кал/моль \cdot град.

Характеристики реакций. Авторы [21] методом ЭДС определили энтальпию, энтропию и свободную энергию образования моноантимонида гадолия в интервале температур 693—858 К:

$$\Delta H_{f,775}^{\circ} = -32\,770 \pm 600 \text{ кал/г-атом } (-65\,540 \pm 1200 \text{ кал/моль});$$

$$\Delta S_{f,775}^{\circ} = -1,80 \pm 0,79 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град } (-3,60 \pm 1,58 \text{ кал/моль} \cdot \text{град});$$

$$\Delta G_{f,775}^{\circ} = (-32\,770 \pm 1800 \cdot 10^{-3} T) \pm [10\,400 \cdot 10^{-4} \pm 6,30 \cdot 10^{-6} \times (T - 731)^2]^{1/2} \text{ кал/г-атом}.$$

Термодинамические функции моноантимонида гадолия рассчитаны в температурном интервале 298—2200 К на основании оценки теплоемкости и приведены в табл. VII.7.

АНТИМОНИДЫ ТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид тербия (TbSb). Молекулярный вес 280,674.

Структура. Моноантимонид тербия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 6,18 \text{ \AA}$ [7].

Характеристики реакций. Энтальпия образования моноантимонида тербия составляет $\Delta H_{f,728}^{\circ} = -55\,700 \pm 1500 \text{ кал/моль}$ [32].

АНТИМОНИДЫ ДИСПРОЗИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид диспрозия (DySb). Молекулярный вес 284,250.

Структура. Моноантимонид диспрозия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 6,129 \text{ \AA}$ и плавится конгруэнтно при 2423 K [9].

Характеристики реакций. По данным, приведенным в справочнике [32], энтальпия образования моноантимонида диспрозия $\Delta H_{f,681}^{\circ} = -86\,300 \pm 1800 \text{ кал/моль}$.

АНТИМОНИДЫ ГОЛЬМИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид гольмия (HoSb). Молекулярный вес 286,680.

Структура. Моноантимонид гольмия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 6,13 \text{ \AA}$ [7].

Характеристики реакций. По данным, приведенным в справочнике [32], энтальпия образования моноантимонида гольмия $\Delta H_{f,733}^{\circ} = -30\,500 \pm 500 \text{ кал/моль}$.

По-видимому, эта величина дана в расчете на 1 г-атом, так как приблизительно вдвое меньше по абсолютной величине, чем энтальпии образования остальных моноантимонидов редкоземельных металлов.

АНТИМОНИДЫ ЭРБИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид эрбия (ErSb). Молекулярный вес 289,010.

Структура. Моноантимонид эрбия имеет кристаллическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 6,106 \text{ \AA}$ [9].

Характеристики реакций. По данным, приведенным в справочнике [32], энтальпия образования моноантимонида эрбия $\Delta H_{f,743}^{\circ} = -51\,900 \pm 1300 \text{ кал/моль}$.

АНТИМОНИДЫ ТУЛИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид тулия (TmSb). Молекулярный вес 290,684.

Структура. Моноантимонид тулия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 6,091 \text{ \AA}$ [7].

Характеристики реакций. По данным, приведенным в справочнике [32], энтальпия образования моноантимонида тулия $\Delta H_{f,755}^{\circ} = -74\,700 \pm \pm 900$ кал/моль.

АНТИМОНИДЫ ИТТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид иттербия (YbSb). Молекулярный вес 294,790.

Структура. Моноантимонид иттербия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 6,079$ Å [7] и плавится конгруэнтно при 1173 К [9].

Характеристики реакций. По данным, приведенным в справочнике [32], энтальпия образования моноантимонида иттербия $\Delta H_{f,683}^{\circ} = -29\,500 \pm 2500$ кал/моль.

По-видимому, как и в случае HoSb, величина энтальпии образования приведена в расчете на 1 г-атом.

АНТИМОНИДЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Моноантимонид лютеция (LuSb). Молекулярный вес 296,717.

Структура. Моноантимонид лютеция кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,056$ Å [7—9]. Температура плавления измерена в работе [10] и составляет 2600 К.

Характеристики реакций. В работе [14] калориметрическим методом определена энтальпия образования моноантимонида лютеция $\Delta H_{f,751}^{\circ} = -44\,700 \pm 3500$ кал/моль. На основании экспериментальных и литературных данных рассчитана энтальпия атомизации моноантимонида лютеция $\Delta H_{at,751}^{\circ} = 210\,100$ кал/моль [14].

СУРЬМА

Конденсированное состояние

Сурьма (Sb). Атомный вес 121,75.

Структура. Сурьма имеет ромбоэдрическую структуру, подобную As с величиной периода $a = 4,4974$ Å, $\alpha = 57^{\circ} 6'$ [9, 30]. Две другие модификации: SbII — кубическая структура и SbIII — гексагональная плотноупакованная структура образуются при высоком давлении [30].

Температура, энтальпия и энтропия плавления сурьмы равны: $T_m = 904 \pm 1$ К, $\Delta H_m = 4750 \pm 150$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 5,26 \pm 0,17$ кал/г-атом · град [30].

Температура кипения сурьмы $T_v = 1898$ К [9].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость сурьмы измерена в диапазоне 0,54—293 К, причем $C_{p,298} = 6,03 \pm 0,03$ кал/г-атом · град [30].

Энтальпия измерена в температурном интервале 373—1273 К [30]. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1403 \pm 10$ кал/г-атом [30].

Таблица VII.1. Термодинамические функции твердого моноантимонида лантана

| t | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,07 | 0 | 22,61 | 22,61 | 1400 | 13,68 | 14 296 | 42,44 | 32,23 |
| 400 | 12,29 | 1231 | 26,13 | 23,05 | 1500 | 13,82 | 15 684 | 43,36 | 32,90 |
| 500 | 12,47 | 2483 | 28,89 | 23,92 | 1600 | 13,96 | 17 087 | 44,22 | 33,55 |
| 600 | 12,62 | 3668 | 31,24 | 25,13 | 1700 | 14,09 | 18 509 | 45,06 | 34,17 |
| 700 | 12,76 | 5022 | 33,26 | 26,09 | 1800 | 14,22 | 19 994 | 45,85 | 34,74 |
| 800 | 12,90 | 6277 | 35,04 | 27,19 | 1900 | 14,36 | 21 393 | 46,60 | 35,34 |
| 900 | 13,03 | 7575 | 36,58 | 28,17 | 2000 | 14,49 | 22 761 | 47,35 | 35,97 |
| 1000 | 13,16 | 8886 | 37,96 | 29,07 | 2100 | 14,63 | 24 242 | 48,06 | 36,52 |
| 1100 | 13,29 | 10 214 | 39,23 | 29,95 | 2200 | 14,77 | 25 734 | 48,78 | 37,08 |
| 1200 | 13,42 | 11 556 | 40,40 | 30,77 | 2300 | 14,90 | 27 234 | 49,33 | 37,49 |
| 1300 | 13,55 | 12 918 | 41,46 | 31,53 | | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2940$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 22,61$ кал/моль·град

Таблица VII.2. Термодинамические функции твердого моноантимонида церия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,06 | 0 | 22,53 | 23,53 | 1500 | 15,12 | 16 630 | 45,38 | 34,30 |
| 400 | 12,34 | 1251 | 27,25 | 24,13 | 1600 | 15,25 | 18 162 | 46,35 | 35,00 |
| 500 | 12,63 | 2511 | 30,04 | 25,02 | 1700 | 15,36 | 19 711 | 47,28 | 35,69 |
| 600 | 12,97 | 3802 | 32,36 | 26,02 | 1800 | 15,45 | 21 267 | 48,15 | 36,33 |
| 700 | 13,33 | 5123 | 34,44 | 27,12 | 1900 | 15,56 | 22 835 | 49,00 | 36,98 |
| 800 | 13,62 | 6442 | 35,76 | 27,71 | 2000 | 15,65 | 24 316 | 49,82 | 37,66 |
| 900 | 13,96 | 7819 | 37,88 | 29,19 | 2100 | 15,75 | 25 907 | 50,56 | 38,23 |
| 1000 | 14,26 | 9231 | 39,37 | 30,14 | 2200 | 15,84 | 27 503 | 51,29 | 38,79 |
| 1100 | 14,46 | 10 578 | 40,77 | 31,15 | 2300 | 15,94 | 29 107 | 52,01 | 39,36 |
| 1200 | 14,66 | 12 130 | 42,05 | 31,94 | 2400 | 16,03 | 30 724 | 52,69 | 39,89 |
| 1300 | 14,83 | 13 612 | 43,25 | 32,78 | 2500 | 16,13 | 32 342 | 53,59 | 40,65 |
| 1400 | 14,99 | 15 112 | 44,34 | 33,54 | 2600 | 16,23 | 33 969 | 54,29 | 41,23 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3098$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 22,53$ кал/моль·град

Таблица VII.3
Термодинамические функции
твердого моноантимонида
празеоидима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,08 | 0 | 24,77 | 24,77 |
| 400 | 12,35 | 1252 | 28,42 | 25,29 |
| 500 | 12,65 | 2515 | 31,23 | 26,20 |
| 600 | 12,96 | 3807 | 33,55 | 27,21 |
| 700 | 13,33 | 5127 | 35,54 | 28,22 |
| 800 | 13,64 | 6445 | 37,36 | 29,30 |
| 900 | 13,91 | 7820 | 39,02 | 30,33 |
| 1000 | 14,19 | 9225 | 40,50 | 31,28 |
| 1100 | 14,41 | 10 654 | 41,79 | 32,11 |
| 1200 | 14,63 | 12 107 | 43,16 | 33,07 |
| 1300 | 14,77 | 13 583 | 44,33 | 33,88 |
| 1400 | 14,95 | 15 078 | 45,43 | 34,66 |
| 1500 | 15,10 | 15 591 | 46,47 | 35,41 |
| 1600 | 15,20 | 18 119 | 47,44 | 36,12 |
| 1700 | 15,32 | 19 659 | 48,36 | 36,80 |
| 1800 | 15,42 | 21 209 | 49,21 | 37,43 |
| 1900 | 15,53 | 22 769 | 50,04 | 38,07 |
| 2000 | 15,66 | 24 245 | 50,80 | 38,68 |
| 2100 | 15,74 | 25 830 | 51,52 | 39,22 |
| 2200 | 15,86 | 27 423 | 52,25 | 39,79 |
| 2300 | 15,97 | 29 020 | 52,98 | 40,36 |
| 2400 | 16,05 | 30 639 | 53,68 | 40,91 |
| 2500 | 16,17 | 32 251 | 54,38 | 41,48 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3293$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 24,77$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица VII.5
Термодинамические функции
твердого моноантимонида
самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 280 | 12,36 | 0 | 24,93 | 24,93 |
| 400 | 12,96 | 1303 | 29,43 | 26,17 |
| 500 | 13,45 | 2633 | 32,32 | 27,05 |
| 600 | 13,80 | 3999 | 34,79 | 28,13 |
| 700 | 14,03 | 5389 | 36,98 | 29,28 |
| 800 | 14,17 | 6764 | 38,86 | 30,40 |
| 900 | 14,26 | 8182 | 40,49 | 31,41 |
| 1000 | 14,34 | 9614 | 41,96 | 32,35 |

Таблица VII.4
Термодинамические функции
твердого моноантимонида
неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,12 | 0 | 25,61 | 25,61 |
| 400 | 12,43 | 1276 | 29,37 | 26,18 |
| 500 | 12,76 | 2550 | 32,16 | 27,06 |
| 600 | 13,15 | 3816 | 34,44 | 28,08 |
| 700 | 13,48 | 5160 | 36,45 | 29,08 |
| 800 | 13,80 | 6528 | 38,27 | 30,11 |
| 900 | 14,09 | 7919 | 39,90 | 31,10 |
| 1000 | 14,34 | 9337 | 41,37 | 32,03 |
| 1100 | 14,51 | 10 777 | 42,75 | 32,95 |
| 1200 | 14,70 | 12 238 | 44,02 | 33,82 |
| 1300 | 14,87 | 13 727 | 45,30 | 34,74 |
| 1400 | 15,00 | 15 219 | 46,27 | 35,40 |
| 1500 | 15,10 | 16 731 | 47,29 | 36,14 |
| 1600 | 15,22 | 18 253 | 48,24 | 36,83 |
| 1700 | 15,34 | 19 791 | 49,13 | 37,49 |
| 1800 | 15,46 | 21 336 | 49,99 | 38,14 |
| 1900 | 15,53 | 22 890 | 50,84 | 38,79 |
| 2000 | 15,64 | 24 360 | 51,67 | 39,50 |
| 2100 | 15,75 | 25 938 | 52,48 | 40,13 |
| 2200 | 15,87 | 27 636 | 53,23 | 40,67 |
| 2300 | 15,94 | 29 237 | 53,98 | 41,27 |
| 2400 | 16,06 | 30 753 | 54,71 | 41,90 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3390$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 25,61$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица VII.6
Термодинамические функции
твердого моноантимонида
европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,79 | 0 | 28,84 | 28,84 |
| 400 | 12,62 | 1295 | 32,65 | 29,41 |
| 500 | 12,58 | 2563 | 35,47 | 30,34 |
| 600 | 12,53 | 3746 | 37,78 | 31,54 |
| 700 | 12,57 | 5088 | 39,76 | 32,49 |
| 800 | 12,56 | 6320 | 41,43 | 33,53 |
| 900 | 12,59 | 7577 | 42,90 | 34,48 |
| 1000 | 12,62 | 8839 | 44,22 | 35,38 |

Продолжение табл. VII.5

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1100 | 14,39 | 11 053 | 43,32 | 33,28 |
| 1200 | 14,47 | 12 500 | 44,60 | 34,19 |
| 1300 | 14,52 | 13 963 | 45,76 | 35,02 |
| 1400 | 14,58 | 15 433 | 46,84 | 35,82 |
| 1500 | 14,65 | 16 911 | 47,87 | 36,60 |
| 1600 | 14,72 | 18 393 | 48,81 | 37,32 |
| 1700 | 14,80 | 19 889 | 49,67 | 37,97 |
| 1800 | 14,88 | 21 394 | 50,52 | 38,64 |
| 1900 | 14,97 | 22 906 | 51,36 | 39,30 |
| 2000 | 15,07 | 24 334 | 52,11 | 39,94 |
| 2100 | 15,16 | 25 869 | 52,86 | 40,54 |
| 2200 | 15,26 | 27 412 | 53,60 | 41,14 |

Примечание: $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3538$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 24,93$ кал/моль \times
 \times град.

Продолжение табл. VII.6

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1100 | 12,68 | 10 105 | 45,40 | 36,21 |
| 1200 | 12,74 | 11 385 | 46,48 | 36,99 |
| 1300 | 12,77 | 12 672 | 47,50 | 37,75 |
| 1400 | 12,83 | 13 995 | 48,45 | 38,46 |
| 1500 | 12,90 | 15 273 | 49,52 | 39,34 |
| 1600 | 12,97 | 16 583 | 50,24 | 39,88 |
| 1700 | 13,00 | 17 902 | 51,09 | 40,56 |
| 1800 | 13,07 | 19 226 | 51,92 | 41,24 |
| 1900 | 13,14 | 20 554 | 52,68 | 41,86 |
| 2000 | 13,17 | 21 793 | 53,41 | 42,52 |
| 2100 | 13,24 | 23 139 | 54,11 | 43,09 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 3957$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 28,84$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица VII.7. Термодинамические функции твердого моноантимонида гадолия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,15 | 0 | 27,73 | 27,73 | 1300 | 13,73 | 12 972 | 46,66 | 36,68 |
| 400 | 12,36 | 1257 | 31,32 | 28,18 | 1400 | 13,88 | 14 354 | 47,71 | 37,46 |
| 500 | 12,54 | 2507 | 34,09 | 29,08 | 1500 | 14,03 | 15 754 | 48,96 | 38,46 |
| 600 | 12,69 | 3691 | 36,43 | 30,28 | 1600 | 14,18 | 17 167 | 49,85 | 39,12 |
| 700 | 12,84 | 5045 | 38,42 | 31,21 | 1700 | 14,29 | 18 599 | 50,70 | 39,76 |
| 800 | 12,99 | 6304 | 40,14 | 32,26 | 1800 | 14,44 | 20 045 | 51,49 | 40,35 |
| 900 | 13,13 | 7604 | 41,69 | 33,24 | 1900 | 14,60 | 21 505 | 52,25 | 40,93 |
| 1000 | 13,28 | 8919 | 43,08 | 34,16 | 2000 | 14,75 | 22 880 | 53,05 | 41,61 |
| 1100 | 13,46 | 10 251 | 44,37 | 35,05 | 2100 | 14,90 | 24 368 | 53,73 | 42,13 |
| 1200 | 13,57 | 11 603 | 45,56 | 35,89 | 2200 | 15,06 | 25 865 | 54,40 | 42,65 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3715$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 27,73$ кал/моль \cdot град.

Таблица VII.8
Термодинамические функции
твердой сурьмы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,03 | 0 | 10,92 | 10,92 |
| 400 | 6,21 | 625 | 12,72 | 11,16 |
| 500 | 6,38 | 1250 | 14,11 | 11,61 |
| 600 | 6,55 | 1890 | 15,28 | 12,13 |
| 700 | 6,73 | 2550 | 16,30 | 12,66 |
| 800 | 6,90 | 3240 | 17,22 | 13,17 |
| 900 | 7,08 | 3950 | 18,06 | 13,68 |
| 1000 | 7,50 | 9440 | 24,10 | 14,66 |
| 1100 | 7,50 | 10 190 | 24,81 | 15,55 |
| 1200 | 7,50 | 10 940 | 25,46 | 16,35 |
| 1300 | 7,50 | 11 690 | 26,06 | 17,07 |
| 1400 | 7,50 | 12 440 | 26,62 | 17,74 |
| 1500 | 7,50 | 13 190 | 27,13 | 18,34 |
| 1600 | 7,50 | 13 940 | 27,62 | 18,91 |
| 1700 | 7,50 | 14 690 | 28,07 | 19,43 |
| 1800 | 7,50 | 15 440 | 28,50 | 19,93 |
| 1900 | 7,50 | 16 190 | 28,90 | 20,38 |
| 2000 | 4,47 | 35 775 | 38,89 | 21,01 |
| 2100 | 4,47 | 36 220 | 39,11 | 21,87 |
| 2200 | 4,47 | 36 670 | 39,32 | 22,66 |
| 2300 | 4,47 | 37 115 | 39,52 | 23,39 |
| 2400 | 4,47 | 37 560 | 39,71 | 24,06 |
| 2500 | 4,47 | 38 010 | 39,89 | 23,69 |
| 2600 | 4,47 | 38 455 | 40,07 | 25,28 |
| 2700 | 4,47 | 38 900 | 40,23 | 25,83 |
| 2800 | 4,47 | 39 350 | 40,40 | 26,35 |
| 2900 | 4,47 | 39 800 | 40,55 | 26,83 |
| 3000 | 4,47 | 40 240 | 40,71 | 27,30 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 1403$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 10,92$ кал/г-
 атом · град.

Таблица VII.9
Термодинамические функции
одноатомной сурьмы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,97 | 0 | 43,06 | 43,06 |
| 400 | 4,97 | 506 | 44,52 | 43,26 |
| 500 | 4,97 | 1003 | 45,63 | 43,63 |
| 600 | 4,97 | 1500 | 46,53 | 44,03 |
| 700 | 4,97 | 1996 | 47,30 | 44,45 |
| 800 | 4,97 | 2493 | 47,96 | 44,85 |
| 900 | 4,97 | 2990 | 48,55 | 45,23 |
| 1000 | 4,97 | 3487 | 49,07 | 45,59 |
| 1100 | 4,97 | 3984 | 49,55 | 45,93 |
| 1200 | 4,98 | 4482 | 49,98 | 46,25 |
| 1300 | 4,99 | 4980 | 50,38 | 46,55 |
| 1400 | 5,00 | 5480 | 50,75 | 46,84 |
| 1500 | 5,03 | 5981 | 51,09 | 47,11 |
| 1600 | 5,06 | 6485 | 51,42 | 47,37 |
| 1700 | 5,09 | 6993 | 51,73 | 47,62 |
| 1800 | 5,14 | 7504 | 52,02 | 47,86 |
| 1900 | 5,19 | 8021 | 52,30 | 48,08 |
| 2000 | 5,26 | 8543 | 52,57 | 48,30 |
| 2100 | 5,32 | 9072 | 52,82 | 48,50 |
| 2200 | 5,40 | 9609 | 53,07 | 48,71 |
| 2300 | 5,48 | 10 152 | 53,32 | 48,91 |
| 2400 | 5,56 | 10 705 | 53,55 | 49,09 |
| 2500 | 5,65 | 11 265 | 53,78 | 49,28 |
| 2600 | 5,74 | 11 834 | 54,00 | 49,45 |
| 2700 | 5,83 | 12 413 | 54,22 | 49,63 |
| 2800 | 5,92 | 13 000 | 54,43 | 49,79 |
| 2900 | 6,01 | 13 596 | 54,64 | 49,96 |
| 3000 | 6,09 | 14 201 | 54,85 | 50,12 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^\circ = 43,06$ кал/г-
 атом · град.

Таблица VII.10. Термодинамические функции двухатомных
молекул сурьмы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,69 | 0 | 60,90 | 60,90 | 700 | 8,89 | 3545 | 68,42 | 63,36 |
| 400 | 8,79 | 890 | 63,47 | 61,25 | 800 | 8,90 | 4435 | 69,60 | 64,06 |
| 500 | 8,85 | 1775 | 65,44 | 61,89 | 900 | 8,91 | 5325 | 70,65 | 64,74 |
| 600 | 8,97 | 2660 | 67,05 | 62,62 | 1000 | 8,92 | 6220 | 71,60 | 65,38 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1100 | 8,92 | 7112 | 72,45 | 65,99 | 2100 | 8,94 | 16 042 | 78,22 | 70,59 |
| 1200 | 8,93 | 8005 | 73,23 | 66,56 | 2200 | 8,94 | 16 936 | 78,63 | 70,94 |
| 1300 | 8,93 | 8897 | 73,94 | 67,10 | 2300 | 8,94 | 17 830 | 79,03 | 71,28 |
| 1400 | 8,93 | 9790 | 74,60 | 67,61 | 2400 | 8,94 | 18 723 | 79,41 | 71,61 |
| 1500 | 8,93 | 10 683 | 75,22 | 68,10 | 2500 | 8,94 | 19 617 | 79,78 | 71,94 |
| 1600 | 8,93 | 11 575 | 75,79 | 68,56 | 2600 | 8,94 | 20 510 | 80,13 | 72,25 |
| 1700 | 8,93 | 12 468 | 76,33 | 69,00 | 2700 | 8,94 | 21 404 | 80,46 | 72,54 |
| 1800 | 8,93 | 13 361 | 76,84 | 69,42 | 2800 | 8,94 | 22 298 | 80,79 | 72,83 |
| 1900 | 8,94 | 14 255 | 77,32 | 69,82 | 2900 | 8,94 | 23 192 | 81,10 | 73,11 |
| 2000 | 8,94 | 15 149 | 77,78 | 70,21 | 3000 | 8,94 | 24 086 | 81,41 | 73,39 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2362$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 60,90$ кал/моль·град.

Таблица VII.11. Термодинамические функции четырехатомных молекул сурьмы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 19,35 | 0 | 83,65 | 83,65 | 1200 | 19,83 | 17 790 | 111,05 | 96,23 |
| 400 | 19,55 | 1980 | 89,38 | 84,43 | 1300 | 19,84 | 19 770 | 112,65 | 97,45 |
| 500 | 19,65 | 3940 | 93,75 | 85,87 | 1400 | 19,84 | 21 760 | 114,15 | 98,61 |
| 600 | 19,72 | 5910 | 97,34 | 87,49 | 1500 | 19,84 | 23 745 | 115,45 | 99,62 |
| 700 | 19,76 | 7890 | 100,39 | 89,12 | 1600 | 19,84 | 25 730 | 116,75 | 100,67 |
| 800 | 19,79 | 9860 | 103,05 | 90,73 | 1700 | 19,85 | 27 715 | 117,95 | 101,65 |
| 900 | 19,81 | 11 840 | 105,35 | 92,20 | 1800 | 19,85 | 29 700 | 119,15 | 102,65 |
| 1000 | 19,82 | 13 830 | 107,45 | 93,62 | 1900 | 19,85 | 31 685 | 120,15 | 103,48 |
| 1100 | 19,83 | 15 810 | 109,35 | 94,98 | 2000 | 19,85 | 33 670 | 121,25 | 104,42 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4400$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 83,65$ кал/моль·град.

Энтропия. Стандартная энтропия сурьмы $S_{298}^\circ = 10,88 \pm 0,05$ кал/г·атом·град [30, 31].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями в температурном интервале 608—819 К установлено, что пар сурьмы состоит из атомов $Sb_{(g)}$ и молекул $Sb_{2(g)}$, $Sb_{4(g)}$ [30].

Характеристики реакций. В справочнике [30] для реакции $Sb_{(s)} = Sb_{(g)}$ рекомендована величина энтальпии сублимации $\Delta H_{sub,298}^\circ = 63\,230 \pm \pm 600$ кал/г·атом, $\Delta H_{sub,0}^\circ = 63\,152 \pm 600$ кал/г·атом; для реакции $Sb_{(s)} = 1/2Sb_{2(g)}$, $\Delta H_{sub,298}^\circ = 27\,630 \pm 300$ кал/г·атом, $\Delta H_{sub,0}^\circ = 27\,852 \pm 300$ кал/г·атом и для реакции $Sb_{(s)} = 1/4Sb_{4(g)}$, $\Delta H_{sub,298}^\circ = 12\,340 \pm 50$ кал/г·атом, $\Delta H_{sub,0}^\circ = 12\,643 \pm 50$ кал/г·атом.

Термодинамические функции твердой сурьмы табулированы для широкого температурного интервала 298—3000 К в работе [31], причем до 2000 К они совпадают с данными [30]. В табл. VII.8 представлены термодинамические функции, заимствованные из работы [31].

Идеальный газ

Сурьма (Sb). Атомный вес 121,75.

Теплоемкость газообразной атомарной сурьмы при 298 К $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001$ кал/г-атом · град [31].

Энтальпия. По оценке [30], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1$ кал/г-атом.

Энтропия. Стандартная энтропия одноатомной сурьмы $S_{298}^{\circ} = 43,068 \pm 0,013$ кал/г-атом · град [30].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования атомарной сурьмы составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 63\,230$ кал/г-атом; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 212,07$ кал/г-атом · град; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 53\,636$ кал/г-атом.

Термодинамические функции. Совпадающие величины термодинамических функций атомарной сурьмы табулированы в температурных интервалах 298—2000 К [30] и 298—3000 К [31]. В табл. VII.9 представлены данные работы [31].

Двухатомная сурьма (Sb₂). Молекулярный вес 243,50.

Теплоемкость двухатомной газообразной сурьмы при 298 К $C_{p,298} = 8,69 \pm 0,02$ кал/моль · град [31].

Энтальпия. По оценке [30], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2362 \pm 4$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия молекул Sb₂ равна $S_{298}^{\circ} = 60,90 \pm 0,10$ кал/моль · град [30].

Характеристики реакций. В справочнике [30] рекомендована величина энергии диссоциации двух атомных молекул сурьмы:

$D_0^{\circ} = 70\,600 \pm -1500$ кал/моль.

Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования составляют:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = 55\,260 \text{ кал/моль}; \Delta S_{f,298}^{\circ} = 185,34 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = 43\,600 \text{ кал/моль}.$$

Термодинамические функции сурьмы в состоянии двухатомного идеального газа приведены в [30] и [31].

В связи с тем что значения термодинамических функций в указанных работах совпадают, а температурный интервал в работе [31] шире, то в табл. VII.10 представлены данные [31].

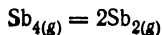
Четырехатомная сурьма (Sb₄). Молекулярный вес 487,00.

Теплоемкость газообразной четырехатомной сурьмы при 298 К $C_{p,298} = 19,35$ кал/моль · град [31].

Энтальпия четырех атомных молекул Sb₄, по оценке [30], равна $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 4400$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия молекул Sb₄ равна $S_{298}^{\circ} = 83,65$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия реакции



$\Delta H_{298}^{\circ} = 61\ 160$ кал, а энтальпия атомизации четырехатомной газообразной сурьмы $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 202\ 000 \pm 5000$ кал/моль. Стандартная энтальпия энтропия и свободная энергия образования составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 49\ 360$ кал/моль; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 165,55$ кал/моль · град; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 37\ 500$ кал/моль.

Термодинамические функции. В табл. VII.11 приведены термодинамические функции четырехатомных молекул сурьмы, заимствованные из [31].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang R., Steinfink H. Crystal structures AB₂ compounds. — Inorg. Chem. 1967, 6, N 9, p. 1685—1692.
2. Журавлев Н. Н., Смирнов Е. М. Рентгенографическое определение структуры YBi и YSb. — Кристаллография, 1962, 7, № 5, с. 787—788.
3. Olcese G. L. Sul comportamento del cerio composti intermetallici. V. I. sistema Ce-P, Ce-As, Ce-Sb, Ce-Bi. — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1966, 40, N 4, p. 629—634.
4. Горячева В. И., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Термодинамические свойства промежуточных фаз в системе лантан-сурьма. — Докл. АН СССР, 1971, 199, № 2, с. 380—383.
5. Vogel K., Klose K. Über die Zustandsbillen Cer-Lanthan, Lanthan-Antimon und Cer-Indium — Chem. Abstrs., 1955, 49, N 10, S. 2844—2848.
6. Гончарова Е. В., Жузе П. П., Жданова В. В. и др. Тепловые и электрические свойства антимонида лантана. — Физика твердого тела, 1968, 10, № 5, с. 1322—1329.
7. Ианделли А. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений редкоземельных металлов с P, As, Sb, Bi, Se, Te. — В кн.: Новые исследования редкоземельных металлов. М.: Мир, 1964, с. 78—88.
8. Iandelli A. Sulla suscettività magnetica di alcuni composti semimellici del samario e gadolino. — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1961, 30, N 2, p. 201—207.
9. Самсонов Г. В., Абдусалымова М. Н. Антимониды редкоземельных металлов. — В кн.: Антимониды. Душанбе: Дониш, 1977, с. 94—132.
10. Самсонов Г. В., Абдусалымова М. Н., Шокиров Х. Термическое расширение моноантимонидов редкоземельных металлов. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1974, 10, № 5 с. 923—924.
11. McGuire T. R. Magnetic semiconductors and pnictides: Evidence of the intrinsic metallic character of some rare-earth pnictides. — J. Appl. Phys., 1971, 42, N 4, p. 1468—1469.
12. Busch G. Crystal field and spin waves in antiferromagnetic CeSb. — J. Appl. Phys., 1971, 42, N 4, p. 1493—1494.
13. Горячева В. И., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Термодинамическое исследование сплавов системы лантан-сурьма методом электродвижущих сил. — Докл. АН СССР, 1971, 199, № 3, с. 632—635.
14. Chau K. S., Pratt I. N. A simple direct-reaction calorimeter and some observations on the heats of formation of IIIA—VB sodium chloride structures. — Thermochim. acta, 1974, 8, N 4, p. 409—421.
15. Stassen W., Sato M., Calverd L. The crystal structure of La₂Sb — Acta crystallogr., 1970, 26, N 10, p. 1534—1540.
16. Абдусалымова М. Н. Физические свойства и электронное строение моноантимонидов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1976. — 24 с.
17. Иеронова В. И., Тарасова В. П., Уманский М. М. Структура соединений редкоземельных металлов. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. физ.-мат. и естеств. наук, 1975, 5, № 8, с. 39—41.
18. Bruzzone G., Ferro Ràguero A., Olcese G. L. Sul comportamento di Ittrbio, europio e Itterbio nei composti MX con i metalloidi del V e VI gruppo. — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1964, 36, N 1, p. 66—69.
19. Gingerich K. A. Application of high-temperature mass-spectrometry to the determination of the enthalpy-composition function of nonstoichiometric binary compounds. — J. Amer. chem. Soc., 1965, 87, N 8, p. 1660—1664.
20. Виксман Г. Ш., Гордиенко С. П., Феночка Б. В. Термодинамические свойства твердых моноантимонидов редкоземельных металлов — Журн. физ. химии, 1979, 53, № 2, с. 517—518.
21. Горячева В. И., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Изучение термодинамических свойств в системе гадолиний-сурьма методом электродвижущих сил. — Докл. АН СССР, 1971, 197, № 2 с. 389—392.
22. Holtzberg N., McGuire T. R., Methfessel S., Suits J. C. Ferromagnetism in rare-earth group VA and VIA compounds with Th₃P₄ structure. — J. Appl. Phys., 1964, 35, N 3, p. 1033.

23. *Gambino R. I.* Rare-earth — Sb and Bi compounds with the Gd_4Bi_3 (anti- Th_3P_4) structure. — *J. Less-Common Metals*, 1967, 12, N 5, p. 344—352.
24. *Eatough N. L., Hall H. T.* High pressure synthesis of rare-earth antimonides. — *Inorg. Chem.*, 1969, 8, N 7, p. 1439.
25. *Schmidt F. A., McMasters O. D.* Yttrium — antimony alloy system. — *J. Less-Common Metals*, 1970, 21, N 6, p. 415—416.
26. *Кобзенко Т. Ф., Черногоренко В. Б., Мартыничук Э. Л. и др.* Диаграмма состояния системы Nd — Sb. — *Изв. АН СССР Сер. Металлы*, 1972, 24, № 3, с. 224—227.
27. *Hohnke D., Parthne E.* The anti- Th_3P_4 structure type for rare-earth germanides, antimonides and bismuthides. — *Acta crystallogr.*, 1966, 21, N 3, p. 435—436.
28. *Миллер Д. Д., Хаймс Р.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов с элементами V и VI групп периодической системы. — В кн.: *Физические свойства редкоземельных металлов и их соединений*. М: Мир, 1962, с. 24.
29. *Журавлев В. Н., Смирнов Е. М.* Исследование сплавов висмута и сурьмы со скандием. — *Кристаллография*, 1962, 7, № 2, с. 312—313.
30. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements* / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al. — Ohio: Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
31. *Stull D. R., Sinke G. C.* Thermodynamic properties of the elements. — Washington: Amer. chem. soc., 1956. — 234 p.
32. *Термические константы веществ: в 10-ти т.* — М.: ВИНТИ, 1978. — Т. 8, 563 с.
33. *Wallace W. E., Deenadas C., Thompson A. W., Craig R. S.* Low temperature heat capacities of PrBi, PrSb, LaBi and LaSb, crystal field effects in PrBi and PrSb. — *J. Phys. and Chem. Solids*, 1971, 32, N 4, 805—813.

Висмутиды, подобно арсенидам, являются малоизученными соединениями редкоземельных металлов. В настоящее время известны способы получения и кристаллографические характеристики соединений типа Ln_2Bi , Ln_5Bi_3 , Ln_4Bi_3 , LnBi и LnBi_2 ; исследованы диаграммы состояния систем $\text{Y} - \text{Bi}$, $\text{Ce} - \text{Bi}$, $\text{Nd} - \text{Bi}$ и фрагменты диаграмм состояния $\text{Gd} - \text{Bi}$, $\text{Dy} - \text{Bi}$ [1, 2].

Из диаграмм состояния следует, что наиболее тугоплавкими являются моновисмутиды (температуры плавления выше 2000 К) [2]. Сведения о термодинамических характеристиках висмутидов ограничены данными об энтальпиях образования и энтальпиях атомизации, а также характеристиками высокотемпературного поведения моновисмутида празеодима.

ВИСМУТИДЫ СКАНДИЯ

Конденсированное состояние

Моновисмутид скандия (ScBi). Молекулярный вес 253,936.

Структура. Моновисмутид скандия кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 5,954 \text{ \AA}$ [2].

Характеристики реакций. В работе [3] оценены энтальпии образования и атомизации моновисмутида скандия $\Delta H_{f,298}^\circ = -35\,900 \text{ кал/моль}$. $\Delta H_{at,298}^\circ = 176\,300 \text{ кал/моль}$.

ВИСМУТИДЫ ИТТРИЯ

Конденсированное состояние

Висмутид иттрия (Y_5Bi_3). Молекулярный вес 1071,465.

Структура. Висмутид иттрия Y_5Bi_3 кристаллизуется в гексагональной структуре типа Mn_5Si_3 с величиной периодов $a = 8,914$, $c = 6,296 \text{ \AA}$ [4]. Температура плавления висмутида иттрия Y_5Bi_3 определена в работе [1] и составляет 1800 К. По данным [9], при $1803 \pm 10 \text{ К}$ висмутид Y_5Bi_3 разлагается на жидкую фазу и твердый YBi .

Характеристики реакций. Калориметрическим методом определены энтальпия образования висмутида иттрия Y_5Bi_3 $\Delta H_{f,300}^\circ = (-156\,000 \pm \pm 4000) \text{ кал/моль}$ [4].

Моновисмутид иттрия (YBi). Молекулярный вес 297,885.

Структура. Моновисмутид иттрия кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,259 \text{ \AA}$ [2].

По данным [1], моновисмутид иттрия плавится конгруэнтно при $2293 \pm 10 \text{ K}$.

Характеристики реакций. Энтальпия образования моновисмутида иттрия определена калориметрическими измерениями в работе [4] и составляет $\Delta H_{f,300}^{\circ} = -39\,000 \pm 1000 \text{ кал/моль}$, что значительно отличается от оценки энтальпий образования в работе [1] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -66\,300 \text{ кал/моль}$. Величина энтальпии атомизации, по оценке [3], $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 217\,900 \text{ кал/моль}$.

ВИСМУТИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Висмутид лантана (La_2Bi). Молекулярный вес 486,800.

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида лантана La_2Bi определена калориметрическим методом в работе [10] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -58\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль}$. Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 314\,000 \pm 5000 \text{ кал/моль}$.

Висмутид лантана (La_5Bi_3). Молекулярный вес 1321,490.

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида лантана La_5Bi_3 определена калориметрическим методом в работе [10] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -179\,000 \pm 6000 \text{ кал/моль}$. Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 844\,300 \text{ кал/моль}$.

Висмутид лантана (La_4Bi_3). Молекулярный вес 1182,580.

Структура. Висмутид лантана La_4Bi_3 имеет кубическую структуру типа анти- Th_3P_4 с периодом решетки $a = 9,876 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1].

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида лантана La_4Bi_3 определена калориметрическим методом в работе [10] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -173\,000 \pm 6000 \text{ кал/моль}$. Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 735\,300 \text{ кал/моль}$.

Моновисмутид лантана (LaBi). Молекулярный вес 347,890.

Структура. Моновисмутид лантана кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,578 \text{ \AA}$ [2].

Теплоемкость моновисмутида лантана при 298 K $C_{p,298} = 13,37 \pm 0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [11].

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3080 \pm 30 \text{ кал/моль}$ [11].

Энтропия. Стандартная энтропия рассчитана в работе [11] — $S_{298}^{\circ} = 24,1 \pm 0,2 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$.

Характеристики реакций. По оценке [3], энтальпии образования и атомизации моновисмутида лантана составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -62\,500 \text{ кал/моль}$ $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 215\,600 \text{ кал/моль}$.

В работе [10] энтальпия образования определена калориметрическим методом — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -53\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль}$. На основании этой величины в справочнике [9] рассчитана свободная энергия образования —

$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -52\,076$ кал/моль и энтальпия атомизации $-\Delta H_{at,0}^{\circ} = 205\,590 \pm 2200$ кал/моль.

Висмутид лантана (LaBi_2). Молекулярный вес 556,870.

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида лантана LaBi_2 определена калориметрическим методом в работе [10] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -52\,500 \pm 2000$ кал/моль. Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 255\,700$ кал/моль.

ВИСМУТИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Висмутид празеодима (Pr_2Bi). Молекулярный вес 490,794.

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида празеодима Pr_2Bi определена калориметрическим методом в работе [12] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -54\,000 \pm 2000$ кал/моль.

Висмутид празеодима (Pr_3Bi_3). Молекулярный вес 1331,475.

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида празеодима Pr_3Bi_3 определена калориметрическим методом в работе [12] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -144\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Висмутид празеодима (Pr_4Bi_3). Молекулярный вес 1190,568.

Структура. Висмутид празеодима Pr_4Bi_3 имеет кристаллическую структуру типа анти- Th_3P_4 с параметром решетки $a = 9,611 \pm 0,003$ Å [1].

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида празеодима Pr_4Bi_3 определена калориметрическим методом в работе [12] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -157\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Моновисмутид празеодима (PrBi). Молекулярный вес 349,887.

Структура. Моновисмутид празеодима кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,461$ Å [2].

Теплоемкость моновисмутида празеодима при 298 К оценена в работе [11] — $C_{p,298} = 13,0 \pm 0,1$ кал/моль · град.

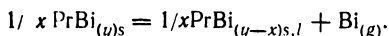
Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3160 \pm 30$ кал/моль [11].

Энтропия. Стандартная энтропия моновисмутида празеодима рассчитана в работе [11] — $S_{298}^{\circ} = 27,2 \pm 0,5$ кал/моль · град.

Состав пара. Упругость пара моновисмутида празеодима определена эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрическим анализом состава пара в интервале температур 1340—1720 К [8].

Испарение моновисмутида празеодима протекает с разложением на атомарный висмут и конденсированную фазу, богатую празеодимом. На основании зависимости ионных токов от состава конденсированной фазы авторы [8] делают вывод о существовании у моновисмутида празеодима широкой области гомогенности. Нижний предел области гомогенности соответствует составу $\text{PrBi}_{0,80}$.

Характеристики реакций. На основании высокотемпературных исследований авторы [8] предполагают, что моновисмутид празеодима испаряется по реакции



Изменение энтальпии данной реакции получено при использовании второго закона термодинамики: $-\Delta H_{1530}^{\circ} = 98\,000 \pm 1000$ кал/моль.

Энтальпия образования моновисмутида празеодима определена калориметрическим методом в работе [12] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -47\,800 \pm 2000$ кал/моль. На основании этих данных в справочнике [9] рассчитаны свободная энергия образования — $\Delta G_{f,293}^{\circ} = -46\,587$ кал/моль и энтальпия атомизации — $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 182\,792 \pm 2200$ кал/моль.

Висмутид празеодима (PrBi_2). Молекулярный вес 558,867.

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида празеодима определена калориметрическим методом в работе [12] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -49\,500 \pm 2000$ кал/моль.

ВИСМУТИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Висмутид неодима (Nd_3Bi). Молекулярный вес 641,700.

Висмутид неодима Nd_3Bi разлагается по перитектической реакции с образованием жидкой фазы и твердого Nd_5Bi_3 при 1423 ± 10 К [1].

Характеристики реакций. Энтальпия образования висмутида неодима Nd_3Bi определена калориметрическим методом в работе [5] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -60\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Висмутид неодима (Nd_5Bi_3). Молекулярный вес 1348,140.

Структура. Висмутид неодима Nd_5Bi_3 кристаллизуется в гексагональную структуру типа Mn_5Si_3 с величиной периодов решетки $a = 9,180$; $c = 6,463$ Å [2].

Висмутид неодима Nd_5Bi_3 разлагается при 1493 ± 10 К по перитектической реакции с образованием жидкой фазы и твердого Nd_4Bi_3 [1].

Характеристики реакций. Калориметрическим методом определена энтальпия образования висмутида неодима Nd_5Bi_3 $\Delta H_{f,300}^{\circ} = -177\,600 \pm 5600$ кал/моль [5].

Висмутид неодима (Nd_4Bi_3). Молекулярный вес 1203,900.

Структура. Висмутид неодима Nd_4Bi_3 кристаллизуется в кубическую структуру типа анти- Th_3P_4 с величиной периода решетки $a = 9,553$ Å [2]. При 2023 ± 10 К Nd_4Bi_3 разлагается по перитектической реакции с образованием жидкой фазы и твердого NdBi [1].

Характеристики реакций. В работе [5] калориметрическим методом определена энтальпия образования висмутида неодима Nd_4Bi_3 $\Delta H_{f,300}^{\circ} = -175\,000 \pm 3500$ кал/моль.

Моновисмутид неодима (NdBi). Молекулярный вес 353,220.

Структура. Моновисмутид неодима кристаллизуется в гранцентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,424$ Å [2]. Температура плавления моновисмутида неодима составляет 2173 К [1].

Характеристики реакций. В результате измерений, проведенных в работе [5], рассчитана энтальпия образования моновисмутида неодима $\Delta H_{f,300}^{\circ} = -53\,200 \pm 1000$ кал/моль.

Висмутид неодима (NdBi_2). Молекулярный вес 562,200.

Структура. Висмутид неодима NdBi_2 кристаллизуется в ромбической структуре типа ZrSi_2 с величиной периодов решетки $a = 6,207$; $b = 6,098$;

$c = 18,00 \text{ \AA} [1]$. Висмутид неодима NdBi_2 разлагается по перитектической реакции с образованием жидкой фазы и твердого NdBi при $1873 \pm \pm 10 \text{ K} [1]$.

Характеристика реакций. Калориметрическим методом в работе [5] определена энтальпия образования висмутида неодима NdBi_2 $\Delta H_{f,300}^\circ = -63\,000 \pm 1500 \text{ кал/моль}$.

ВИСМУТИДЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Моновисмутид лютеция (LuBi). Молекулярный вес 383,947.

Структура. Моновисмутид лютеция кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl с величиной периода решетки $a = 6,156 \text{ \AA} [1]$.

Характеристики реакций. По оценке [3], энтальпия образования моновисмутида лютеция равна $\Delta H_{f,298}^\circ = -65\,600 \text{ кал/моль}$.

ВИСМУТ

Конденсированное состояние

Висмут (Bi). Атомный вес 208,9804.

Структура. Висмут имеет ромбоэдрическую структуру, подобно As с величиной периода решетки $a = 4,7549 \text{ \AA}$, $\alpha = 57^\circ 19' [1]$.

Температура плавления висмута составляет $T_m = 544,52 \text{ K} [6]$ Энтальпия плавления висмута равна $\Delta H_m = 2770 \pm 50 \text{ кал/г-атом}$, а энтропия плавления $\Delta S_m = 4,958 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град} [6]$. Температура кипения висмута, по данным [1], равна 1830 K.

Теплоемкость. Результаты измерений низкотемпературной теплоемкости висмута в интервале 0,1—393 K обобщены в работе [6], причем $C_{p,298} = 6,11 \pm 0,03 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$.

Энтальпия измерена в температурном интервале 288—875 K и приведена в справочнике [6], где при использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1536 \pm 10 \text{ кал/г-атом}$.

Энтропия. При использовании данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитана стандартная энтропия висмута $S_{298}^\circ = 13,58 \pm 0,2 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град} [6]$.

Состав пара. Масс-спектрометрические исследования [6] показали что пар висмута состоит из атомов $\text{Bi}_{(g)}$ и молекул $\text{Bi}_{2(g)}$.

Характеристики реакций. В справочнике [6] для реакции $\text{Bi}_{(s)} = \text{Bi}_{(g)}$ рекомендовано значение энтальпии сублимации $\Delta H_{sub,298}^\circ = 50\,100 \pm 500 \text{ кал/г-атом}$, $\Delta H_{sub,0}^\circ = 50\,155 \text{ кал/г-атом}$, а для реакции $\text{Bi}_{(s)} = 1/2 \text{ Bi}_{2(g)}$ — $\Delta H_{sub,298}^\circ = 26\,300 \text{ кал/г-атом}$, $\Delta H_{sub,0}^\circ = 26\,610 \text{ кал/г-атом}$.

Термодинамические функции твердого висмута табулированы для ши

рого температурного интервала 298—3000 К в работе [7], причем до 2000 К они совпадают с результатами [6].

В табл. VIII.1 представлены термодинамические данные, заимствованные из работы [7].

Идеальный газ

Висмут (Bi). Атомный вес 208,9804.

Теплоемкость газообразного атомарного висмута при 298 К $C_{p,298} = 4,968 \pm 0,001$ кал/г-атом · град [6].

Энтальпия. По оценке [6], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481 \pm 1$ кал/г-атом.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного висмута равна $S_{298}^{\circ} = 44,67 \pm 0,01$ кал/г-атом · град [6].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования газообразного атомарного висмута составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 50\,100$ кал/г-атом, $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 168,04$ кал/г-атом · град; $\Delta G_{f,208}^{\circ} = 40\,830$ кал/г-атом.

Термодинамические функции газообразного висмута приведены в работах [6] и [7]. В связи с тем что значения термодинамических функций в указанных работах совпадают, а температурный интервал в работе [7] шире, в табл. VIII.2 представлены данные работы [7].

Двухатомный висмут (Bi₂). Молекулярный вес 217,9608.

Теплоемкость двухатомного газообразного висмута при 298 К $C_{p,298}^{\circ} = 8,83 \pm 0,03$ кал/моль · град [6].

Энтальпия. По оценке [6], величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2452 \pm 4$ кал/моль.

Энтропия Стандартная энтропия висмута в состоянии двухатомного идеального газа равна $S_{298}^{\circ} = 65,40 \pm 0,05$ кал/моль · град [6].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации двухатомных молекул висмута составляет $D_0^{\circ} = 47\,600$ кал/г-атом [6].

Стандартная энтальпия, энтропия и свободная энергия образования составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 52\,600$ кал/моль; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 176,42$ кал/моль × град; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 41\,200$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного висмута табулированы для широкого температурного интервала 298—3000 К в работе [7], причем до 2000 К они совпадают с данными [6].

В табл. VIII.3 приведены результаты работы [7].

Таблица VIII.1
Термодинамические функции
гвердого висмута

| T | C_p | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|-----|-------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 6,11 | 0 | 13,58 | 13,58 |
| 400 | 6,65 | 650 | 15,45 | 13,83 |
| 500 | 7,19 | 1340 | 16,99 | 14,31 |
| 600 | 7,50 | 4680 | 23,12 | 15,32 |

Таблица VIII.2
Термодинамические функции
одноатомного висмута

| T | C_p | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|-----|-------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 4,97 | 0 | 44,67 | 44,67 |
| 400 | 4,97 | 506 | 46,13 | 44,87 |
| 500 | 4,97 | 1003 | 47,24 | 45,24 |
| 600 | 4,97 | 1500 | 48,14 | 45,64 |

Продолжение табл. VIII.1

| | C_p | $H_T -$ $-H_{298}^{\circ}$ | S_T | $-(G_T^{\circ} -$ $-H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|-------|-------------------------------|-------|--|
| 700 | 7,50 | 5430 | 24,28 | 16,53 |
| 800 | 7,50 | 6180 | 25,28 | 17,56 |
| 900 | 7,50 | 6930 | 26,16 | 18,46 |
| 1000 | 7,50 | 7680 | 26,95 | 19,27 |
| 1100 | 7,50 | 8430 | 27,67 | 20,01 |
| 1200 | 7,50 | 9180 | 28,32 | 20,67 |
| 1300 | 7,50 | 9930 | 28,92 | 21,29 |
| 1400 | 7,50 | 10 680 | 29,47 | 21,85 |
| 1500 | 7,50 | 11 430 | 29,99 | 22,37 |
| 1600 | 7,50 | 12 180 | 30,48 | 22,87 |
| 1700 | 7,50 | 12 930 | 30,93 | 23,33 |
| 1800 | 7,50 | 13 680 | 31,36 | 23,76 |
| 1900 | 5,00 | 55 460 | 53,87 | 24,69 |
| 2000 | 5,01 | 55 970 | 54,13 | 26,15 |
| 2100 | 5,03 | 56 470 | 54,38 | 27,49 |
| 2200 | 5,04 | 56 970 | 54,61 | 28,72 |
| 2300 | 5,07 | 57 480 | 54,84 | 29,85 |
| 2400 | 5,09 | 57 980 | 55,05 | 30,90 |
| 2500 | 5,12 | 58 490 | 55,26 | 31,87 |
| 2600 | 5,15 | 59 010 | 55,46 | 32,77 |
| 2700 | 5,17 | 59 530 | 55,66 | 33,62 |
| 2800 | 5,23 | 60 050 | 55,85 | 34,41 |
| 2900 | 5,27 | 60 570 | 56,03 | 35,15 |
| 3000 | 5,32 | 61 100 | 56,21 | 35,85 |

Примечание. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} =$ $= 1536$ кал/г-атом; $S_{298}^{\circ} = 13,58$ кал/г-атом · град.

Продолжение табл. VIII.2

| T | C_p | $H_T -$ $-H_{298}^{\circ}$ | S_T | $-(G_T^{\circ} -$ $-H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|-------|-------------------------------|-------|--|
| 700 | 4,97 | 1996 | 48,91 | 46,06 |
| 800 | 4,97 | 2493 | 49,57 | 46,46 |
| 900 | 4,97 | 2990 | 50,16 | 46,84 |
| 1000 | 4,97 | 3487 | 50,68 | 47,20 |
| 1100 | 4,97 | 3984 | 51,16 | 47,54 |
| 1200 | 4,97 | 4480 | 51,59 | 47,86 |
| 1300 | 4,97 | 4977 | 51,99 | 48,17 |
| 1400 | 4,97 | 5474 | 52,35 | 48,44 |
| 1500 | 4,97 | 5971 | 52,70 | 48,72 |
| 1600 | 4,98 | 6469 | 53,02 | 48,98 |
| 1700 | 4,98 | 6967 | 53,32 | 49,23 |
| 1800 | 4,99 | 7465 | 53,60 | 49,46 |
| 1900 | 5,00 | 7964 | 53,87 | 49,68 |
| 2000 | 5,01 | 8465 | 54,13 | 49,90 |
| 2100 | 5,03 | 8966 | 54,38 | 50,12 |
| 2200 | 5,04 | 9470 | 54,61 | 50,31 |
| 2300 | 5,07 | 9975 | 54,84 | 50,51 |
| 2400 | 5,09 | 10 483 | 55,05 | 50,69 |
| 2500 | 5,12 | 10 994 | 55,26 | 50,87 |
| 2600 | 5,15 | 11 508 | 55,46 | 51,04 |
| 2700 | 5,19 | 12 025 | 55,66 | 51,21 |
| 2800 | 5,23 | 12 546 | 55,85 | 51,37 |
| 2900 | 5,27 | 13 071 | 56,03 | 51,53 |
| 3000 | 5,32 | 13 600 | 56,21 | 51,68 |

Примечание. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} =$ $= 1481$ кал/г-атом; $S_{298}^{\circ} = 44,67$ кал/г-атом · град.

Таблица VIII.3. Термодинамические функции двухатомных молекул висмута

| T | C_p | $H_T^{\circ} -$ $-H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} -$ $-H_{298}^{\circ})/T$ | T | C_p | $H_T^{\circ} -$ $-H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} -$ $-H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|-------|---------------------------------------|---------------|--|------|-------|---------------------------------------|---------------|--|
| 298 | 8,83 | 0 | 65,40 | 65,40 | 1200 | 8,94 | 8040 | 77,80 | 71,10 |
| 400 | 8,88 | 900 | 68,00 | 65,75 | 1300 | 8,94 | 8930 | 78,51 | 71,65 |
| 500 | 8,90 | 1790 | 69,98 | 66,40 | 1400 | 8,94 | 9830 | 79,18 | 72,16 |
| 600 | 8,91 | 2685 | 71,62 | 67,15 | 1500 | 8,94 | 10 720 | 79,79 | 72,65 |
| 700 | 8,92 | 3575 | 72,99 | 67,89 | 1600 | 8,94 | 11 615 | 80,37 | 73,12 |
| 800 | 8,93 | 4465 | 74,18 | 68,60 | 1700 | 8,94 | 12 510 | 80,91 | 73,56 |
| 900 | 8,93 | 5360 | 75,23 | 69,28 | 1800 | 8,94 | 13 400 | 81,42 | 73,98 |
| 1000 | 8,93 | 6250 | 76,17 | 69,92 | 1900 | 8,94 | 14 295 | 81,91 | 74,39 |
| 1100 | 8,93 | 7140 | 77,02 | 70,53 | 2000 | 8,94 | 15 190 | 82,36 | 74,77 |

Примечание. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2452$ кал/моль; $S_{298}^{\circ} = 65,40$ кал/моль · град.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Абдусалымова М. Н., Черногоренко В. Б. Висмутиды. — Киев: Наук. думка, 1977. — 137 с.
2. Абдусалымова М. Н. Физические свойства и электронное строение моновисмутидов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1976. — 24 с.
3. Chau K. S., Pratt I. N. A simple direct-reaction calorimeter and some observations on the heats of IIIA-VB sodium chloride structures. — *Thermochim. acta*, 1974, 8, N 4, p. 409-421.
4. Ferro K., Borsese A., Capelli R., Delfino S. Heat of formation of yttrium-bismuth alloys. — *Thermochim. acta*, 1974, 8, N 4, p. 387-391.
5. Borsese A., Capelli R., Delfino S., Ferro A. The heat of formation of neodymium-bismuth alloys. — *Thermochim. acta*, 1974, 8, N 4, p. 393-397.
6. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al. — Ohio: Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
7. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic properties of the elements. — Washington: Amer. chem. soc., 1956. — 234 p.
8. Gingerich K. Q. Application of high-temperature mass-spectrometry to the determination of the enthalpy-composition function of non-stoichiometric binary compounds. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, N 8, p. 1660-1664.
9. Термические константы веществ: в 10-ти т. — М.: ВИНТИ, 1978. — Т. 8. 536 с.
10. Borsese A., Capelli R., Delfino S., Ferro R. Heat of formation of La₃Bi₂ and LaBi compounds. — *Thermochim. acta*, 1974, 8, N 3, p. 313-317.
11. Wallace W. E., Deenadas C., Thompson A. W., Craig R. S. Low temperature heat capacities of PrBi, PrSb, LaBi and LaSb, crystal field effects in PrBi and PrSb. — *J. Phys. and Chem. Solids*, 1971, 32, N 4, p. 805-813.
12. Borsese A., Ferro R., Capelli R., Delfino S. Heat of formation of praseodymium-bismuth alloys. — *Thermochim. acta*, 1975, 11, N 2, p. 205-210.

Основной формой окисных соединений редкоземельных металлов, скандия и иттрия является полуторная окись Ln_2O_3 , которая обнаружена для всех металлов. Кроме того, установлено существование соединений типа LnO , Ln_3O_4 , Ln_6O_{11} и LnO_2 ; в случае церия, празеодима и тербия — ряда промежуточных фаз между Ln_2O_3 и LnO_2 , а для самария и гадолиния идентифицированы фазы типа $\text{LnO}_{0,656}$. Описание кристаллических структур и фазовых составов приведено в работах. [1, 2, 4, 5, 22, 23, 39, 44, 71, 89, 90, 93, 113—115].

Наиболее полно исследованы термодинамические свойства полуторных окислов — почти для всех известны экспериментальные данные по теплоемкости, энтальпии, энтропии, составу паров, скорости испарения, энтальпиям реакций испарения, образования. Термодинамические функции полуторных окислов рассчитаны из данных по энтальпиям и свободным энергиям образования, табулированным в работе [2]. Необходимые для расчетов значения термодинамических функций металлов и кислорода заимствованы из справочника [3]. Для окислов других составов, за редкими исключениями, термодинамические свойства получены оценочным путем.

Энергии диссоциации газообразных моноокислов определены из данных по скорости испарения и при изучении обменных реакций в газовой фазе. Термодинамические функции газообразных моноокислов рассчитаны в ряде работ на основании оцененных значений молекулярных постоянных.

В данном разделе представлены описания кристаллических структур только тех соединений, для которых известны термодинамические свойства.

ОКИСЛЫ СКАНДИЯ

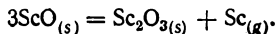
Конденсированное состояние

Моноокись скандия (ScO). Молекулярный вес 60,955.

Структура. Синтез и определение параметров решетки моноокиси скандия проведены в работе [1] — $a = 4,45 \text{ \AA}$.

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований нами в температурном интервале 1887—2106 К установлено, что пар над твердой моноокисью скандия состоит в основном из атомов скандия (отношение интенсивностей ионных токов $I_{\text{Sc}^+}/I_{\text{ScO}^+} > 200$). Заметное количество газообразных молекул моноокиси появляется в паре в конце опытов при температуре выше 2200 К.

Характеристики реакций. На основании исследованного состава паров и рентгенофазового анализа твердой фазы показано, что испарение твердой моноокиси скандия происходит по реакции



Энтальпия реакции при средней температуре опытов составляет $\Delta H_{2000}^{\circ} = 142\,100 \pm 3500$ кал. Исходя из этой величины при использовании данных по энтальпии образования твердой полупрозрачной окиси скандия [2] и энтальпии сублимации скандия [3] при 2000 К, рассчитана энтальпия образования твердой монооксида скандия $\Delta H_{f,2000}^{\circ} = -175\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Стандартная величина энтальпии образования из-за отсутствия данных для твердой монооксида скандия рассчитана при использовании термодинамических функций твердой монооксида европия [2] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -140\,000$ кал/моль.

Оксид скандия (Sc_2O_3). Молекулярный вес 137,910.

Структура. Полупрозрачная окись скандия кристаллизуется в кубической С-форме со структурой типа Mn_2O_3 (период решетки $a = 9,854 \pm \pm 0,005$ Å). Температура плавления, по данным работы [5], $T_m = 2773 \pm \pm 50$ К. Температура кипения, оцененная из уравнения температурной зависимости давления паров над полупрозрачной окисью скандия [6], составляет 4300 К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость полупрозрачной окиси скандия в интервале 53—296 К определена в работе [7]. В результате калориметрических измерений энтальпии найдена теплоемкость полупрозрачной окиси скандия в интервалах 298—1600 К [8] и 298—1800 К [9]. Результаты [8, 9] удовлетворительно согласуются с обобщенными данными работы [10], которые в интервале 298—2000 К описываются уравнением

$$C_p = 28,08 + 2,50 \cdot 10^{-3}T - 5,6 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298}^{\circ} = 22,51 \pm 0,10$ кал/моль · град.

Значения теплоемкости, рассчитанные по этому уравнению, приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. На основании обобщенных данных по энтальпии полупрозрачной окиси скандия в работе [10] выведено уравнение температурной зависимости в интервале 298—2000 К:

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (28,08 \pm 0,32) \cdot (T - 298) + (1,25 \pm 0,18) \cdot 10^3 (T^2 - 298^2) + + 5,6 \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль},$$

при этом величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3335 \pm 10$ кал/моль.

Значения энтальпии полупрозрачной окиси скандия, приведенные в работах [8—10, 21], удовлетворительно согласуются.

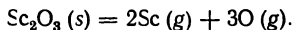
Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 18,43 \pm 0,06$ кал/моль · град рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости [7]. Значения S_T° в интервале 50—2000 К рассчитаны в работе [10], а $S_T^{\circ} - -S_{298}^{\circ}$ от 400 до 2000 К — в работе [21], причем данные [10] и [21] совпадают.

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями и термодинамическими расчетами в температурном интервале 2400—2700 К установлено, что пар над полупрозрачной окисью скандия состоит из молекул монооксида и атомов скандия и кислорода [6, 11]. При отношении интенсивностей ионных токов $I_{\text{ScO}^+}/I_{\text{Sc}^+} = 5 \div 8$, отношение давлений $P_{\text{ScO}}/P_{\text{Sc}} = 65$ [11].

Кроме того, в газовой фазе над системами, содержащими окись скандия и редкоземельные металлы, обнаружены молекулы Sc_2O [12—14]. Парциальное давление монооксида скандия над Sc_2O_3 в интервале температур 2400—2570 К описывается уравнением [6]

$$\lg P = 13,55 - 32800/T.$$

Характеристики реакций. На основании результатов анализа состава паров и твердой фазы [6, 11], а также термодинамических расчетов [36] установлено, что испарение Sc_2O_3 происходит в соответствии с реакциями



Энтальпия первой реакции, рассчитанная из теплоты образования Sc_2O_3 [15], энергии диссоциации газообразного монооксида [11, 14] и энтальпии сублимации скандия и энергии диссоциации молекул кислорода [3], составляет $\Delta H_{298}^\circ = 489\,000$ кал, что с точностью до 2,5% согласуется с данными работы [6].

Энтальпия второй реакции, рассчитанная из этих же данных, составляет $\Delta H_{298}^\circ = 825\,600$ кал.

Величина энтальпии образования, измеренная в работе [15], $\Delta H_{f,298}^\circ = -456\,160 \pm 500$ кал/моль, $\Delta H_{f,0}^\circ = -450\,790 \pm 500$ кал/моль. В работе [10] приведены величины энтропии образования $\Delta S_{f,298}^\circ = -71,55 \pm \pm 0,10$ кал/моль · град и свободной энергии образования $\Delta G_{f,298}^\circ = -434\,820 \pm 500$ кал/моль.

Изменение свободной энергии образования в интервале температур 100—1800 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -456\,370 - 4,35 T \lg T + 83,6 T \text{ кал/моль [10].}$$

Термодинамические функции твердой полуторной окиси скандия рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этого соединения, табулированных в работе [2] в интервале 298—2773 К. Результаты расчетов представлены в табл. IX.2.

Идеальный газ

Субокисел скандия (Sc_2O). Молекулярный вес 173,919.

Характеристики реакций. В работе [14] на основании масс-спектрометрических исследований определены энтальпии реакций



величины которых составляют $\Delta H_0^\circ = -7000$ кал и $\Delta H_0^\circ = 84\,000$ кал соответственно. В этой же работе определены энтальпии атомизации $\Delta H_{at,0}^\circ = 245\,000$ кал/моль и энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^\circ = -5000$ кал/моль газообразного Sc_2O . Погрешность в определении указанных выше величин оценена в $\pm 10\,000$ кал.

Термодинамические функции. Приведенный потенциал субокиси скандия при высоких температурах (1700—2500 К) рассчитан, исходя из оцененных молекулярных постоянных [14] (табл. IX.3).

Монокись скандия (ScO). Молекулярный вес 94,359.

Теплоемкость. Значение теплоемкости газообразной монооксида скандия при 298 К $C_{p,298}^\circ = 7,38 \pm 0,01$ кал/моль · град [19].

Энтальпия. Необходимые для расчетов термодинамических функций молекулярные постоянные газообразной монооксида скандия приведены в работах [11, 14, 18, 29, 36]. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ в интервале 1800—2600 К рассчитаны при использовании оцененных значений молекулярных постоянных

ных в [11], а в интервале 1500—2500 К — в работе [36]. Значения энтальпии $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ в интервале 400—2000 К приведены в справочнике [21]. При сравнении результатов работ [11, 21] получено значение $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2110 \pm 20$ кал/моль, величина которого совпадает с данными [36].

Энтропия. Энтропия $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К приведена в справочнике [21]. Энтропия S_T° в интервале 1500—2500 К рассчитана в работе [36]. Величина стандартной энтропии газообразной монооксида скандия, по [20], составляет $S_{298}^\circ = 53,65 \pm 0,02$ кал/моль · град, что согласуется с данными работ [19, 36].

Характеристики реакций. Энергию диссоциации газообразной монооксида скандия определяли из данных по скорости испарения полуторной окиси скандия и при изучении обменных реакций в газовой фазе [6, 11, 14].

Во всех случаях получены довольно близкие результаты, а средняя величина $D_0^\circ = 162\,400 \pm 3500$ кал/моль, $D_{298}^\circ = 163\,600$ кал/моль.

Энтальпия образования, рассчитанная исходя из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -13\,700$ кал/моль, что удовлетворительно совпадает с данными [20]. Свободная энергия образования монооксида скандия $\Delta G_{f,298}^\circ = -19\,100$ кал/моль [20].

Термодинамические функции. Значения энтальпии в интервале температур 298—2000 К заимствованы из работы [21], а от 2000 до 2600 К рассчитаны из данных [11]. Значения энтропии от 298 до 2000 К взяты из работы [21], а от 2000 до 2600 К рассчитаны из данных по энтальпии и приведенному потенциалу [11, 14].

Приведенный потенциал до 1700 К рассчитан из величин энтальпии и энтропии, заимствованных из работы [11], а от 1700 до 2600 К пересчитан из данных работ [11, 14] с учетом величины $H_{298}^\circ - H_0^\circ$. Рекомендуемые термодинамические функции монооксида скандия приведены в табл. IX.4.

ОКИСЛЫ ИТРИЯ

Конденсированное состояние

Оксид иттрия (Y_2O_3). Молекулярный вес 225,808.

Структура. Полуторная окись иттрия существует в виде нескольких модификаций: кубическая С-форма Y_2O_3 со структурой типа Mn_2O_3 ($a = 10,605 \pm 0,001$ Å) [22]; В-форма имеет моноклинную структуру с постоянными решетками: $a = 13,91$, $b = 3,483$, $c = 8,093$ Å, $\beta = 100,15^\circ$ [23].

Температура фазового перехода $T_{I(C-B)}$ = 1330 К, энтальпия $\Delta H_{I(C-B)} = 310$ кал/моль [2] и энтропия $\Delta S_{I(C-B)} = 0,24$ кал/моль · град [21].

В работе [23] упоминается о существовании гексагональной Н-формы с постоянными решетками при 2653 К — $a = 3,81$, $c = 6,09$ Å, $c/a = 1,6$.

Кроме того, при 2600 ± 30 К у полуторной окиси иттрия обнаружен фазовый переход, энтальпия которого составляет $\Delta H_{I'} = 6000 \pm 2000$ кал/моль [24].

Результаты измерений температуры плавления полуторной окиси иттрия обобщены в работе [23], в которой рекомендовано значение $T_m = 2700 \pm 10$ К. В работе [24] при 2703 ± 12 К определена энтальпия плавления $\Delta H_m = 20\,000 \pm 2000$ кал/моль.

Температура кипения полуторной окиси иттрия $T_b = 4710 \pm 10$ К [33].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость С-формы Y_2O_3 в температурном интервале 16—300 К измерена в работе [25], $C_{p,298} = 24,50 \pm 0,05$ кал/моль · град.

Теплоемкость полуторной окиси иттрия при высоких температурах измерена в работе [26]. На основе этих данных в работе [10] для кубической С-формы в интервале 298—1330 К рекомендовано уравнение

$$C_p = 29,2 + 17,20 \cdot 10^{-4}T - 4,60 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль град,}$$

а для В-формы в интервале температур 1330—1800 К $C_p = 31,48$ кал/моль × град. Значения теплоемкости полуторной окиси представлены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературную энтальпию полуторной окиси иттрия Y_2O_3 измеряли в работе [26]. В [10] при использовании результатов работы [26] рассчитаны уравнения энтальпии для Y_2O_3 С-типа (238—1330 К) $H_T^\circ - H_{298}^\circ = (29,21 \pm 0,22)(T - 298) + (0,860 \pm 0,15) \times 10^{-3}(T^2 - 298^2) + 4,60 \cdot 10^5(1/T - 1/298)$ кал/моль и для Y_2O_3 В-типа (1330—2000 К) $H_T^\circ - H_{298}^\circ = (31,48 \pm 0,23)(T - 298) - 1844$ кал/моль. При этом величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ составляет 3989 ± 12 кал/моль. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 50 до 2000 К приведены в работе [10], а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К — в [21].

Результаты измерения энтальпии полуторной окиси иттрия в интервале 1993—2919 К [24] на 20—40% превышают результаты работ [10, 26].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторной окиси иттрия получена из измерений низкотемпературной теплоемкости [25] и составляет $23,69 \pm \pm 0,07$ кал/моль · град. Значения энтропии S_T° в интервале 50—2000 К рассчитаны в работе [10], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К — в работе [21].

Состав пара. Масс-спектрометрические опыты и термодинамические расчеты [11, 27—31] показали, что пар над твердой полуторной окисью иттрия при температурах порядка 2400—2900 К состоит из молекул моноокиси, атомов кислорода и небольшого количества атомов иттрия. Отношение давлений $P_{YO}/P_Y > 200$ [11]; 60 [27]; 100 [29]; 26 [30].

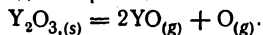
При исследовании испарения системы $Y_2O_3 + Y$ в интервале 1340—2100 К в масс-спектрах преобладали ионы Y^+ [32].

В работе [14] при масс-спектрометрическом исследовании состава паров смесей иттрия с окислом скандия обнаружены молекулы $Y_2O_{(g)}$ и $Y_2O_{2(g)}$.

Температурная зависимость парциального давления моноокиси при испарении полуторной окиси иттрия из вольфрамовых ячеек Кнудсена в интервале 2220—2650 К описывается уравнением [33]

$$\lg P = (8,141 \pm 0,069) - (34\,570 \pm 160)/T.$$

Характеристики реакций. Испарение полуторной окиси иттрия, согласно данным исследований [11, 27—34], в температурном интервале 2400—2900 К в основном идет по реакции



Различие в значениях энтальпии этой реакции, приведенных в работах [11, 27—29, 34], не превышает 2%, а средняя величина $\Delta H_0^\circ = 496\,700 \pm \pm 6800$ кал ($\Delta H_{298}^\circ = 498\,600$ кал). Рассчитанная при использовании этой величины и энергии диссоциации газообразной моноокиси иттрия энтальпия атомизации Y_2O_3 составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 838\,600$ кал/моль.

В работах [11, 27, 29, 30] установлено, что полуторная окись иттрия в начальный период испарения теряет кислород и переходит к конгру-

энтно испаряющемуся составу $Y_2O_{2,996}$. В работе [30] указывается на более значительное отклонение от стехиометрии — $Y_2O_{2,915 \pm 0,15}$.

Энтальпия образования твердой полуторной окиси иттрия определена в работе [35] и составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -455\,450 \pm 540$ кал/моль ($\Delta H_0^\circ = -450\,360 \pm 540$ кал/моль), что хорошо согласуется с данными, полученными при исследовании испарения. В работе [10] приведена величина энтропии образования $\Delta S_{f,298}^\circ = -71,06 \pm 0,12$ кал/моль · град, свободная энергия образования твердой полуторной окиси иттрия в интервале 100—2000 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -455\,610 - 4,68T \lg T + 83,6T \text{ кал/моль,}$$

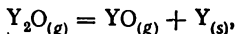
а $\Delta G_{f,298}^\circ = -434\,270 \pm 540$ кал/моль [10].

Термодинамические функции твердой полуторной окиси иттрия рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этого соединения, табулированных в работе [2] в интервале 298—2773 К. Результаты расчетов приведены в табл. IX.5.

Идеальный газ

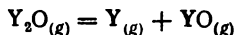
Субокисел иттрия (Y_2O). Молекулярный вес 193,809.

Характеристики реакций. Термодинамические характеристики $Y_2O_{(g)}$ рассчитаны в работе [14], исходя из энтальпии реакции

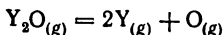


которая составляет $\Delta H_0^\circ = -11\,000$ кал.

Энтальпия реакции



$\Delta H_0^\circ = 90\,000$ кал, и энтальпия атомизации



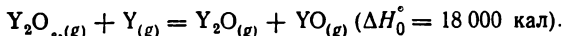
$\Delta H_{at,0}^\circ = 258\,000$ кал. Энтальпия образования субокиси иттрия, рассчитанная из этой величины при использовании энтальпии сублимации иттрия и энергии диссоциации кислорода [3], составляет $\Delta H_{f,0}^\circ = -6000$ кал/моль.

Погрешность в определении этих величин $\pm 10\,000$ кал.

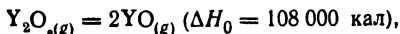
Термодинамические функции. В работе [14] из оцененных молекулярных постоянных в температурном интервале 1700—2500 К рассчитан приведенный потенциал субокиси иттрия (табл. IX.3).

Субокисел иттрия (Y_2O_2). Молекулярный вес 209,809.

Характеристики реакций. В работе [14] определена энтальпия реакции



Исходя из этой величины и термодинамических характеристик $Y_2O_{(g)}$ рассчитаны энтальпии реакции



энтальпия атомизации $Y_2O_{s,(g)} - \Delta H_{at,0}^\circ = 445\,000$ кал/моль и $\Delta H_{f,0}^\circ = -125\,000$ кал/моль.

Погрешность в определении этих величин порядка $\pm 10\,000$ кал.

Термодинамические функции. В работе [14] оценены молекулярные постоянные $Y_2O_3(g)$, на основании которых рассчитаны значения приведенного термодинамического потенциала при высоких температурах (1700—2500 К). Результаты оценок представлены в табл. IX.3.

Моноксид иттрия (YO). Молекулярный вес 104,904.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразной монокиси иттрия $C_{p,298} = 7,53 \pm 0,01$ кал/моль · град [19].

Энтальпия. Энтальпия $H_T^\circ - H_0^\circ$ газообразной монокиси иттрия рассчитана в температурных интервалах 1800—2600 К [11] и 1500—2500 К [36]. Значения энтальпии $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К приведены в справочнике [21]. Сравнение данных [11, 21] позволяет получить значение $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2120 \pm 20$ кал/моль, что совпадает с данными [36].

Энтропия. Энтропия монокиси иттрия S_T° в интервале температур 1500—2500 К рассчитана в работе [36]. Значения энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К, приведены в справочнике [21]. Сравнение величин энтропии вычисленных из данных [11] и приведенных в работе [21], позволяет получить $S_{298}^\circ = 55,85 \pm 0,03$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации монокиси иттрия определена из данных по скорости испарения и методом обменных реакций в газовой фазе [11, 27—31]. В среднем энергия диссоциации монокиси иттрия $D_0^\circ = 168\,900 \pm 2500$ кал/моль, ($D_{298}^\circ = 170\,000$ кал/моль), что согласуется с величинами, рекомендуемыми в работах [37, 38]. Энтальпия образования газообразной монокиси иттрия составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -9000$ кал/моль.

Термодинамические функции. Значения энтальпии в интервале 298—2000 К заимствованы из работы [21], а до 2600 К рассчитаны из данных [11]. Значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К взяты из работы [21], а до 2600 К рассчитаны из величин приведенного потенциала и энтальпии [11, 14]. Приведенный потенциал до 1700 К рассчитан из энтальпии и энтропии [11], а до 2600 К пересчитан из данных работы [14] с учетом величины $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ (табл. IX.6).

ОКИСЛИ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Оксид лантана La_2O_3 . Молекулярный вес 325,818.

Структура. Полуторная окись лантана имеет несколько модификаций [4, 39]. Постоянные решетки гексагональной А-формы La_2O_3 , являющейся прототипом подобных структур, приведены в работах [4, 33]: $a = 3,938 \text{ \AA} \pm 0,003$; $c = 6,128 \pm 0,005$ А, $c/a = 1,557$. При температурах, близких к температурам плавления, реализуются гексагональная Н-форма с параметрами $a = 4,063$, $c = 6,43$ А, $c/a = 1,58$ и объемноцентрированная Х-форма [4].

Температуры фазовых переходов $T_{tr(A-H)} = 2320$ К и $T_{tr(H-X)} = 2380$ К [5, 34, 39].

Температура плавления La_2O_3 , приведенная в работах [4, 37, 39], $T_m = 2529 \pm 20$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость гексагональной А

формы La_2O_3 определена в температурных интервалах 16—300 К [25], 53—296 К [40] и 5—350 К [41], при этом $C_{p,298} = 25,78 \pm 0,05$ кал/моль · град.

Теплоемкость А-формы при высоких температурах измерялась в интервалах 303,2—1171,9 К [42] и 298—1625,9 К [43].

В наиболее широком температурном интервале 298—1800 К [40] теплоемкость полуторной окиси лантана описывается уравнением

$$C_p = 28,84 + 3,26 \cdot 10^{-3}T - 3,58 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Рассчитанные по этому уравнению значения теплоемкости приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературную энтальпию А-формы La_2O_3 определяли в работах [40, 42, 43]. В [10] приведено уравнение энтальпии для интервала 298—2000 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (28,80 \pm 0,10) \cdot (T - 298) + (1,64 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) + 3,5 \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль,}$$

при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4731 \pm 14$ кал/моль. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 50 до 1800 К приведены в работе [10], а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К — в работе [21].

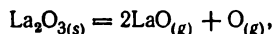
Энтропия. Абсолютная энтропия полуторной окиси лантана при 298 К, рассчитанная в работе [10] из данных [25, 40, 41], составляет $S_{298}^\circ = 30,52 \pm \pm 0,20$ кал/моль · град, что согласуется в пределах погрешности с данными [2] — $S_{298}^\circ = 30,40 \pm 0,05$ кал/моль · град. Значения энтропии S_T° в интервале 50—1800 К рассчитаны в работе [10], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К — в работе [21].

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований и термодинамических расчетов [11—14, 27, 28, 30, 45—55] установлено, что пар над твердой полуторной окисью лантана при температурах 1800—2600 К состоит из молекул монооксида и атомов кислорода. При отношении интенсивностей ионных токов $I_{\text{LaO}^+}/I_{\text{La}^+} > 100$ отношение давлений $P_{\text{LaO}}/P_{\text{La}} > 200$ [11]. Кроме того, при исследовании состава паров смесей редкоземельных металлов с их оксидами обнаружены молекулы La_2O , La_2O_2 [12—14], а также La_2O_3 [46].

Данные по давлению пара газообразной монооксида лантана обобщены в работах [4, 37, 39]. Сравнение этих данных показывает, что в большинстве случаев получены согласующиеся результаты, а парциальное давление монооксида лантана в температурном интервале 1933—2408 К удовлетворительно описывается уравнением [52]

$$\lg P = (12,311 \pm 1,679) - (4,539 \pm 0,728) \cdot 10^4 / T + \\ + (0,139 \pm 0,079) \cdot 10^8 / T^2.$$

Характеристики реакций. Испарение полуторной окиси лантана, согласно данным [11—14, 27, 28, 30, 45—55], идет по реакции



среднее значение энтальпии которой $\Delta H_0^\circ = 429\,000 \pm 5000$ кал ($\Delta H_{298}^\circ = = 430\,100$ кал).

В работах [45, 52] анализ твердой фазы после изотермического испарения показал отклонение от стехиометрии до состава $\text{La}_2\text{O}_{2,96}$.

Энтальпия атомизации La_2O_3 , рассчитанная при использовании значений энтальпии этой реакции и энергии диссоциации газообразной монооксида лантана, составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 814\,500$ кал/моль.

Энтальпия образования полуторного оксида лантана определена в работе [56] калориметрическим методом растворения и составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -428\,820 \pm 180$ кал/моль ($\Delta H_0^\circ = -424\,140 \pm 190$ кал/моль). Эти величины хорошо согласуются с данными, полученными расчетами из результатов исследований испарения.

Энтропия образования $\Delta S_{f,298}^\circ = -70,04 \pm 0,45$ кал/моль · град и свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^\circ = -407\,820 \pm 230$ кал/моль, а свободная энергия образования в интервале температур 100—1500 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -428\,860 - 4,21T \lg T + 81,0T \text{ кал/моль [10].}$$

Термодинамические функции гексагональной А-формы рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этого соединения, табулированных в работе [2] в интервале 298—2313 К и приведены в табл. IX.7.

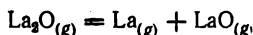
Идеальный газ

Субоксид лантана (La_2O). Молекулярный вес 293,819.

Характеристики реакций. В работе [14] определены энтальпия реакции



которая составляет $\Delta H_0^\circ = -27\,000$ кал; энтальпия реакции

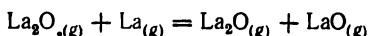


$\Delta H_0^\circ = 75\,000$ кал, и рассчитана энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^\circ = -266\,000$ кал. Погрешность в определении этих величин оценена в ± 8000 кал. Энтальпия образования $\text{La}_2\text{O}_{(g)}$ $\Delta H_{f,29}^\circ = -2000$ кал/моль [57].

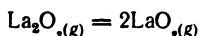
Термодинамические функции. В работе [14] в температурном интервале 1700—2500 К оценен приведенный потенциал $\text{La}_2\text{O}_{(g)}$ (табл. IX.3).

Субоксид лантана (La_2O_2). Молекулярный вес 309,819.

Характеристики реакций. Используя значения энтальпии реакции



$\Delta H_0^\circ = -11\,000$ кал, в работе [14] рассчитаны энтальпия реакции



$\Delta H_0^\circ = 86\,000$ кал и энтальпия атомизации $\text{La}_2\text{O}_{2(g)}$ — $\Delta H_{at,0}^\circ = 468\,000$ кал.

Погрешность в определении этих величин оценена в $\pm 10\,000$ кал. Энтальпия образования $\text{La}_2\text{O}_{s(g)}$ составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -146\,000$ кал/моль [57].

Термодинамические функции. В работе [14] в температурном интервале 1700—2500 К оценен приведенный потенциал $\text{La}_2\text{O}_{s(g)}$ (табл. IX.3).

Моноксид лантана (LaO). Молекулярный вес 154,909.

Теплоемкость. Стандартная теплоемкость газообразной моноксиды лантана $C_{p,298}^{\circ} = 7,60 \pm 0,01$ кал/моль · град [19].

Энтальпия. Энтальпия $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ газообразной моноксиды лантана рассчитана в температурном интервале 1800—2600 К [11]. Значения энтальпии $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ табулированы в интервале 400—2000 К в справочнике [21]. Сравнение этих данных позволяет получить величину $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2120 \pm 20$ кал/моль.

Энтропия. Значения энтропии $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 400 до 2000 К приведены в справочнике [21]. Абсолютная энтропия в интервале 1800—2500 К оценена в работе [27]. Сравнение величин энтропии [21] и вычисленных из данных по приведенным потенциалам [11] позволяет получить $S_{298}^{\circ} = 57,26 \pm 0,02$ кал/моль · град что совпадает со значением энтропии, приведенным в работе [57].

Характеристики реакций. Средняя величина энергии диссоциации газообразной моноксиды лантана, полученная из данных работ [11—14, 27, 28, 30, 45—55], составляет $D_0^{\circ} = 191\,200 \pm 2000$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 192\,200$ кал/моль) и согласуется с величинами, рекомендуемыми в работах [37, 38]. Энтальпия образования газообразной моноксиды лантана равна $\Delta H_{f,0}^{\circ} = -28\,600 \pm 1000$ кал/моль [52], $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -29\,000$ кал/моль [57]. Свободная энергия образования моноксиды лантана описывается в температурном интервале 1778—2427 К уравнением [52]

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -36\,940 - 11,73T \text{ кал/моль.}$$

Термодинамические функции. Значения энтальпии $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ и энтропии $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ в интервале 298—2000 К заимствованы из работы [21], а до 2600 К рассчитаны, исходя из данных работ [11, 14]. Величины приведенного потенциала до 1700 К рассчитаны из энтальпии и энтропии, а до 2600 К пересчитаны из данных работ [11, 14] с учетом величины $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$. Термодинамические функции моноксиды лантана приведены в табл. IX.8.

ОКИСЛЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Оксид церия (Ce₂O₃). Молекулярный вес 328,238.

Структура. Полуторная оксид церия стехиометрического состава имеет гексагональную структуру А-типа с постоянными решетки $a = 3,889 \pm 0,02$; $c = 6,054 \pm 0,02$ Å; $c/a = 1,557$. По данным, приведенным в работе [4], при температуре 2323 К А-форма переходит в Н-форму, а при 2383 К реализуется Х-форма. Температура плавления $T_{пл} = 2453 \pm 40$ К [127].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость гексагональной А-формы Ce₂O₃ с некоторой примесью CeO₂ измерена в температурных интервалах 51—300 К [7] и 5—350 К [58]. В работе [58] приведены также данные для стехиометрического состава а $C_{p,298}^{\circ} = 28,1 \pm 0,1$ кал/моль · град [127].

Теплоемкость А-Ce₂O₃ при высоких температурах измеряли в работах [59—61]. Состав образца, по данным [60], наиболее близок стехиометрическому, и его теплоемкость в интервале температур 578—1116 К описывается

$$C_p = 23,31 + 1,265 \cdot 10^{-2} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Расчитанные по этому уравнению значения теплоемкости приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературную энтальпию A -формы Ce_2O_3 определяли в работе [61]. В работе [10] приведено уравнение энтальпии полупропорной окиси церия, справедливое в интервале 298—1400 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (34,79 \pm 0,15) \cdot (T - 298) + (7,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) + 6,5 \cdot 10^5 \cdot (1/T - 1/298) \text{ кал/моль};$$

при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5152 \pm 32$ кал/моль. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 50 до 1400 К приведены в работе [10], а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 400 до 1400 К — в работе [21].

Энтропия. Среднее значение стандартной энтропии полупропорной окиси церия рассчитано из данных работ [7, 58] и составляет $S_{298}^\circ = 35,37 \pm 0,10$ кал/моль · град, а по данным работы [10] $S_{298}^\circ = 36,24 \pm 0,50$ кал/моль × град.

Значения энтропии S_T° в интервале 50—1400 К рассчитаны в работе [10], а величины $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 1400 К — в работе [21].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями [27, 48, 64] установлено, что пар над твердой полупропорной окисью церия состоит из молекул CeO , CeO_2 и атомов кислорода.

Давление паров CeO и CeO_2 , по данным работы [64], в температурном интервале 1550—2320 К описывается уравнениями

$$\lg P (\text{CeO}_2) = (4,360 \pm 0,123) - (20\,790 \pm 240)/T,$$

$$\lg P (\text{CeO}) = (10,935 \pm 0,080) - (34\,720 \pm 160)/T.$$

В паре над смесью $\text{Ce}_2\text{O}_{3(s)} + \text{Ce}_{(l)}$ обнаружены предпочтительно атомы церия и молекулы монооксида [64], давление которых описывается в температурном диапазоне. 1825—2320 К уравнениями

$$\lg P (\text{CeO}) = 2,787 - 6980/T - 1,440 \cdot 10^7/T^2,$$

$$\lg P (\text{Ce}) = 2,831 - 11\,680/T - 8,300 \cdot 10^6/T^2.$$

Характеристики реакций. Экспериментально определенных величин энтальпии реакции



в литературе не встречается. Однако, исходя из известных величин энтальпии образования полупропорной окиси церия [65], энергии диссоциации газовой монооксида [11], энтальпии сублимации церия [39] и энергии диссоциации кислорода [3], $\Delta H_{298}^\circ = 442\,000$ кал ($\Delta H_0^\circ = 441\,300$ кал), а энтальпия атомизации составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 831\,200$ кал/моль.

Установлено [64], что состав конгруэнтно испаряющейся фазы Ce_2O_3 колеблется от $\text{CeO}_{1,51}$ при 2000 К до $\text{CeO}_{1,53}$ при 2300 К.

Величины энтальпии образования, приведенные в работах [4, 10, 65], удовлетворительно согласуются между собой. По данным [65], $\Delta H_{f,298}^\circ = -429\,300 \pm 2700$ кал/моль ($\Delta H_0^\circ = -423\,700$ кал/моль). Энтропия

образования твердой полуторной окиси церия $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -73,50 \pm 0,62$ кал/моль · град, свободная энергия образования в интервале 100—1400 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -430\,470 - 5,857T \lg T + 87,5T \text{ кал/моль.}$$

$$a \Delta G_{f,298}^{\circ} = -409\,000 \pm 3800 \text{ кал/моль [10].}$$

Термодинамические функции гексагональной А-формы Ce_2O_3 рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этого соединения, табулированных в работе [2] в интервале 298—2273 К, и приведены в табл. IX.9.

Промежуточные окислы церия.

Структура. В системе $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ установлено существование фаз: $\text{C-CeO}_{1,651-1,688}$; $\delta\text{-CeO}_{1,710-1,772}$; $\gamma\text{-CeO}_{1,78}$ и $\beta\text{-CeO}_{1,805-1,81}$ [4,22].

Кроме того, в работе [71] описана α' -фаза, существующая в температурном диапазоне 1063—1128 К

Окись церия состава $\text{CeO}_{1,651-1,688}$ имеет объемноцентрированную кубическую структуру типа Mn_2O_3 с периодами решетки $a = 11,126 \pm \pm 0,001 \text{ \AA}$ для бедного и $a = 11,109 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для богатого кислородом состава.

β -, γ - и δ -фазы имеют ромбоэдрическую решетку со следующими значениями периодов для эквивалентной гексагональной элементарной ячейки:

δ -фаза — $a = 3,921 \pm 0,002$; $c = 9,637 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для бедного и $a = 3,912 \pm 0,002$; $c = 9,657 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для богатого кислородом состава;

γ -фаза — $a = 3,910 \pm 0,002$; $c = 9,502 \pm 0,002 \text{ \AA}$;

β -фаза — $a = 3,900 \pm 0,002$; $c = 9,537 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для бедного и $a = = 3,890 \pm 0,002$ и $c = 9,536 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для богатого кислородом состава.

α' -фаза и зоструктурна с Pr_6O_{11} и имеет моноклинную структуру с параметрами решетки $a = 6,781 \pm 0,006$; $b = 11,893 \pm 0,009$; $c = 15,823 \pm \pm 0,015 \text{ \AA}$; $\beta = 125,04 \pm 0,04^{\circ}$ [71].

Характеристик реакций В работе [19] приведены величины стандартной энтальпии, свободной энергии образования, стандартной энтропии промежуточных окислов церия:

| Окись | $-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ | $-\Delta G_{f,298}^{\circ}$ | S_{298}° |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| $\text{CeO}_{1,67}$ | 233 000 | 221 000 | 17,2 |
| $\text{CeO}_{1,72}$ | 238 000 | 255 000 | 16,5 |
| $\text{CeO}_{1,78}$ | 244 000 | 231 000 | 16,2 |
| $\text{CeO}_{1,81}$ | 247 000 | 234 000 | 16,2 |

Двуокись церия (CeO_2). Молекулярный вес 172,119.

Структура. Двуокись церия кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру типа CaF_2 ($a = 5,411 \pm 0,001 \text{ \AA}$) [4]. Значения температуры плавления приведены в работе [22], наивысшее значение $T_m = = 3000 \text{ К}$.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость двуокиси церия в интервале температур 5—300 К измерена в работе [65], при этом $C_{p,298} = = 14,73 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Теплоемкость двуокиси церия при высоких температурах определена в температурных интервалах 298—1171 К [59], 600—1200 К [67], 298—1623

K [68], 400—1800 K [69], 30—1200 K [70]. В работе [10] значения теплоемкости рассчитаны в интервале 298—2000 K (табл. IX.1).

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия двуокиси церия, по данным работы [10], в температурном интервале 298—2000 K описывается уравнением

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (16,95 \pm 0,07) (T - 298) + (1,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) + 2,5 \cdot 10^8 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль,}$$

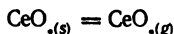
при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2478 \pm 7$ кал/моль. Значения энтальпии $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 50 до 2000 K приведены в работе [10], а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 400 до 1800 K — в работе [21].

Энтропия Стандартная энтропия двуокиси церия, по данным [59,66], $S_{298}^\circ = 14,87 \pm 0,03$ кал/моль · град. Значения энтропии S_T° от 50 до 2000 K рассчитаны в работе [10], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 1800 K — в работе [21].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями [27, 47, 48, 72] установлено, что пар над твердой двуокисью церия состоит из молекул CeO_2 , CeO и атомов кислорода (по данным работы [72], в температурном интервале 1736—2067 K в парах в основном присутствуют молекулы CeO_2 и около 3% CeO). Парциальное давление $\text{CeO}_{2(g)}$ меняется от $2,49 \times 10^{-7}$ при 1736 K до $7,95 \cdot 10^{-5}$ при 2067 K [72].

При исследовании испарения смеси $\text{CeO}_2 + \text{Ce}$ в паре обнаружены также молекулы Ce_2O_2 [72, 76, 77].

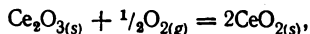
Характеристики реакций. Энтальпия сублимации твердой двуокиси церия



составляет $\Delta H_{\text{sub},298}^\circ = 135\,000 \pm 6000$ кал, а энтальпия атомизации $\Delta H_{\text{at},298}^\circ = 485\,000 \pm 15\,000$ кал/моль [72].

В работе [48] на основании измерения отношения интенсивностей ионных токов $I_{\text{CeO}^+}/I_{\text{CeO}_2^+}$ (0,5 : 1,0 в начале опыта и 0,8 : 1,0 в конце) указывается, что двуокись церия при нагревании в вакууме диссоциирует до состава $\text{CeO}_{1,80} - \text{CeO}_{1,67}$.

В работе [59] из измерений температурной зависимости давления диссоциации окислов церия найдена энтальпия реакции



которая составляет $\Delta H_{298}^\circ = -85\,430$ кал. Энтропия этой реакции $\Delta S_{298}^\circ = -30,96 \pm 0,50$ кал/моль · град, а температурная зависимость изменения свободной энергии в интервале 100—1400 K описывается уравнением

$$\Delta G_T^\circ = -88\,680 + 6,02T \lg T + 13,3T \text{ кал,}$$

при этом $\Delta G_{298}^\circ = -80\,300 \pm 3800$ кал [10].

Величина энтальпии образования твердой двуокиси церия вычисленная в работе [59], совпадает со значениями приведенными в работах [74, 75], и составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -260\,200 \pm 2300$ кал/моль ($\Delta H_{f,0}^\circ = -256\,230$ кал/моль) Стандартная энтропия образования двуокиси церия $\Delta S_{f,298}^\circ = -52,24 \pm 0,18$ кал/моль · град а температурная зависимость изменения свободной энергии образования в интервале 100—1400 K

описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -259\,610 + 50,7T \text{ кал/моль.}$$

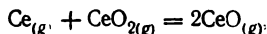
при этом $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -244\,600$ кал/моль [10]

Термодинамические функции двуокиси церия рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этого соединения, табулированных в работе [2] в интервале 298—2000 К. и приведены в табл. IX.10.

Идеальный газ

Двуокись церия (CeO_2). Молекулярный вес 172,119.

Характеристики реакций В работе [72] масс-спектрометрическим методом определена энтальпия реакции



величина которой составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = -19\,000 \pm 4000$ кал

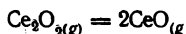
На основании этой величины рассчитана энтальпия атомизации — $\Delta H_{ат,298}^{\circ} = 350\,000 \pm 15\,000$ кал/моль и энтальпия образования газообразной двуокиси церия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -119\,000$ кал/моль. Изменение свободной энергии образования газообразной двуокиси церия в интервале 1800—2300 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -131\,350 + 6,98 \cdot T \text{ кал/моль [64].}$$

Термодинамические функции Величины энтальпии $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ и при введенного потенциала газообразной двуокиси церия при температурах 1800—2200 К заимствованы из работы [72] и приведены в табл. IX.11.

Субоксид церия (Ce_2O_3). Молекулярный вес 312,239.

Характеристики реакций. Экспериментально определенная энтальпия реакции



$\Delta H_{298}^{\circ} = 90\,000 \pm 6\,000$ кал использована для расчета энтальпии атомизации $\text{Ce}_2\text{O}_{3(г)} - \Delta H_{ат,298}^{\circ} = 474\,000 \pm 15\,000$ кал/моль [72]. Энтальпия образования $\text{Ce}_2\text{O}_{3(г)}$, рассчитанная при использовании этой величины, энтальпии сублимации церия [39] и энергии диссоциации кислорода [3], составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -132\,000$ кал/моль

Термодинамические функции. Энтальпия и приведенный потенциал газообразной двуокиси церия при температурах 1800—2200 К оценены в работе [72] и приведены в табл. IX.11

Моноксид церия (CeO). Молекулярный вес 156,119.

Теплоемкость Стандартная теплоемкость газообразной моноксиды церия $C_{p,298}^{\circ} = 7,6$ кал/моль · град [127].

Энтальпия. Энтальпия $H_T - H_0^{\circ}$ газообразной моноксиды церия рассчитана в температурном интервале 1800—2600 К [11]. Значения энтальпии $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 400 до 2000 К приведены в справочнике [21], а от 1800 до 2200 К — в работе [72]. Сравнение этих данных позволяет получить величину $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2150 \pm 20$ кал/моль

Энтропия Значения энтропии $S_T - S_{298}^{\circ}$ от 400 до 2000 К табулированы в справочнике [21]. Сравнение величин энтропии, приведенных в работе

[21] и вычисленных из данных по приведенным потенциалам и энтальпиям [11], позволяет получить $S_{298}^{\circ} = 58,05$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Значения энергии диссоциации монооксида церия получены при исследовании обменных реакций в газовой фазе в работах [11, 37, 39]. Рекомендуемая величина $D_0^{\circ} = 193\,500 \pm 2500$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 194\,600$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразной монооксида церия, рассчитанная из величины энергии диссоциации при использовании энтальпии сублимации церия [39] составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -23\,400$ кал/моль.

Изменение свободной энергии образования в интервале 1800—2300 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -37\,360 - 10,80 \cdot T \text{ кал/моль [64].}$$

Термодинамические функции (табл. IX.12). Значения энтальпии и энтропии монооксида церия в интервале 298—2000 К заимствованы из работы [21], а до 2600 К рассчитаны из данных работы [11]. Приведенный потенциал до 1800 К рассчитан из энтальпии и энтропии, а до 2600 К пересчитан из данных [11] с учетом величины $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$.

ОКСИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Оксид празеодима Pr_2O_3 . Молекулярный вес 329,812.

Структура. Полуторная оксид празеодима имеет несколько модификаций: кубическая C_2 -форма со структурой типа Mn_2O_3 и периодом решетки $a = 5,570 \pm 0,002$ Å; гексагональная A -форма с постоянными решетками $a = 3,859 \pm 0,003$, $c = 6,008 \pm 0,003$ Å, $c/a = 1,557$ и H -форма ($a = 3,975$; $c = 6,310$, Å; $c/a = 1,587$); объемноцентрированная X -форма.

Температуры фазовых переходов $T_{tr(C-A)} = 923$ К, $T_{tr(A-H)} = 2223$ К и $T_{tr(H-X)} = 2423$ К [4, 22]. Температура плавления полуторной оксид празеодима $T_m = 2570 \pm 20$ К [39].

Теплоемкость. Теплоемкость полуторной оксид празеодима A -типа в интервале 298—1220 К измерена в работе [78]. В более широком температурном интервале 298—1600 К теплоемкость Pr_2O_3 описывается уравнением [73]

$$C_p = 29,08 + 6,12 \cdot 10^{-3}T - 2,40 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

На основании этих данных в работе [10] рассчитаны значения теплоемкости от 298 до 2000 К (табл. IX.1), при этом $C_{p,298} = 28,06$ кал/моль · град.

Энтальпия. Уравнение температурной зависимости энтальпии гексагональной A -формы полуторной оксид празеодима, справедливое для интервала температур 298—1800 К, приведено в работе [10]

$$\begin{aligned} H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} &= (29,28 \pm 0,38)(T - 298) + (2,98 \pm 0,15) \cdot 10^{-3} \times \\ &\times (T^3 - 298^3) + (2,67 \pm 0,51) \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 5080 \pm 50$ кал/моль получена как среднее между этими величинами для Ce_2O_3 и Nd_2O_3 , приведенными в работе [10].

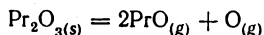
Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 300 до 1800 К приведены в работе [10].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 37,17$ кал/моль · град приведена в [2] и удовлетворительно согласуется с величиной, оцененной в работе [86]. Значения энтропии $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 300 до 1800 К рассчитаны в [10].

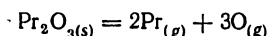
Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями [27, 48, 50] установлено, что пар над полуторной окисью празеодима состоит из газообразных молекул PrO , PrO_2 и небольшого количества атомов празеодима и кислорода, причем отношение интенсивностей ионных токов $I_{\text{Pr}^+} : I_{\text{PrO}^+} : I_{\text{PrO}_2^+} = 4 : 10 : 2$ при 45 эВ и температуре 1900 К [48].

Полуторная окись празеодима испаряется практически без изменения состава. Давление компонентов пара при 2000 К, по данным [50], составляет $P_{\text{Pr}} < 1 \cdot 10^{-8}$, $P_{\text{PrO}} = 1 \cdot 10^{-7}$ и $P_{\text{PrO}_2} < 5 \cdot 10^{-9}$ атм.

Характеристики реакций. Энтальпию реакции



экспериментально не определяли. Исходя из известных значений энтальпии образования твердой полуторной окиси [78, 80, 81], энергии диссоциации газообразной моноокиси [11], энтальпии сублимации празеодима [39] и энергии диссоциации кислорода [3], величина этой энтальпии реакции составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = 424\ 800$ кал. Энтальпия реакции



рассчитана аналогичным способом и равна $\Delta H_{298}^{\circ} = 794\ 800$ кал.

Величины энтальпии образования, приведенные в работах [2, 4, 78, 80, 81], удовлетворительно совпадают. По данным [78, 80] $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -435\ 800 \pm 1600$ кал/моль. Стандартная энтропия образования полуторной окиси празеодима $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -70,5 \pm 1,0$ кал/моль · град, а свободная энергия образования в интервале 238—1400 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -436020 - 6,75T \lg T + 88,5T \quad \text{кал/моль,}$$

причем $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -414\ 800 \pm 1600$ кал/моль [10].

Стандартная энтальпия образования С-формы полуторной окиси празеодима равна $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -436\ 800$ кал/моль [4].

Термодинамические функции А-формы полуторной окиси празеодима рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования, табулированных в [2] в интервале 298—2223 К, и приведены в табл. IX.13.

Промежуточные окислы празеодима.

Структура. Установлено существование промежуточных окислов празеодима состава: $\text{PrO}_{1,68}$ с объемноцентрированной кубической структурой ($a = 5,535 \text{ \AA}$); $\text{PrO}_{1,71}$ и $\text{PrO}_{1,78}$ с ромбоздрической структурой ($a = 5,516 \text{ \AA}$, $\beta = 89^{\circ} 42'$ и $a = 5,487 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $\beta = 90^{\circ} 17'$ соответственно), а также окислов с гранецентрированной кубической структурой составов $\text{PrO}_{1,80}$ ($a = 5,482 \pm 0,003 \text{ \AA}$), $\text{PrO}_{1,81}$ ($a = 5,478 \pm 0,004 \text{ \AA}$) и $\text{Pr}_{1,829}$ ($a = 5,471 \pm 0,003 \text{ \AA}$) [4].

Кроме того, в [63] указывается на существование трех фаз с отношением O/Pr , равным 1,714; 1,778 и 1,818, а в [19,80]—еще восемь индивидуальных фаз, состав и тип структуры которых приведен ниже.

Характеристики реакций. В работах [4, 19, 80] приведены данные по стандартной энтальпии и свободной энергии образования, а также по стандартной энтропии ряда промежуточных окислов празеодима:

| Окисел | Структура | $-\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ | $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ | S_{298}° |
|----------------------|-----------|------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| $\text{PrO}_{1,70}$ | Гекс | 225 000 | 218 800 | — |
| $\text{PrO}_{1,70}$ | ОЦК | — | — | 19,1 |
| $\text{PrO}_{1,703}$ | ОЦК | 223 500 | 210 000 | — |
| $\text{PrO}_{1,717}$ | Ромбоэдр. | 224 000 | 211 000 | — |
| $\text{PrO}_{1,74}$ | — | — | — | 19,2 |
| $\text{PrO}_{1,8}$ | ОЦК | — | 214 900 | — |
| $\text{PrO}_{1,804}$ | ГЦК | 226 500 | 213 000 | — |
| $\text{PrO}_{1,83}$ | — | — | — | 19,1 |

Оксид празеодима (Pr_6O_{11}). Молекулярный вес 1021,435.

Структура. Оксид празеодима Pr_6O_{11} ($\text{PrO}_{1,833}$) имеет две модификации [2] — β $\text{PrO}_{1,833}$ (кубическая С-форма с периодом решетки $a = 5,469 \pm 0,003 \text{ \AA}$) [4], которая при 760 К переходит в α - $\text{PrO}_{1,833}$.

Энтальпия фазового перехода $\Delta H_{tr(\beta-\alpha)} = 380 \text{ кал/г-ф.в.}$ [2]. Энтропия перехода $\Delta S_{tr(\beta-\alpha)} = 0,5 \text{ кал/град} \cdot \text{г-ф. в.}$ [21].

Температура плавления $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - 2456 \text{ }^\circ\text{K}$ [39].

Теплоемкость окиси празеодима Pr_6O_{11} измерена в температурных интервалах 303—1173 К [42] и 298—1050 К [79]. В работе [10] теплоемкость Pr_6O_{11} описывается уравнениями (для $\text{PrO}_{1,833}$) от 298 до 760 К

$$C_p = 13,78 + 9,54 \cdot 10^{-3}T - 1,02 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

от 760 до 1050 К,

$$C_p = 11,46 + 12,28 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Стандартная теплоемкость $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - C_{p,298} = 92,82 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ($C_{p,298} = 15,47 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ в пересчете на $\text{PrO}_{1,833}$).

Значения теплоемкости для состава $\text{PrO}_{1,833}$, рассчитанные по этим уравнениям, приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия Pr_6O_{11} измерена в работах [42, 79].

В работе [10] приведены уравнения температурной зависимости энтальпии (в пересчете на состав $\text{PrO}_{1,833}$) в интервале 298 — 760 К

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (13,78 \pm 1,81)(T - 298) + (4,77 \pm 1,21) 10^{-3} (T^2 - 298^2) + (1,02 \pm 1,26) \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/г-ф. в.,}$$

в интервале 760 — 1100К

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (11,46 \pm 1,76)(T - 298) + (6,14 \pm 0,97) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) + (564 \pm 347) \text{ кал/г-ф. в.}$$

В точке фазового перехода (760 К) для низкотемпературной фазы $\text{PrO}_{1,833}$ $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 8470 \text{ кал/г-ф.в.}$, $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ} = 16,78 \text{ кал/г-ф.в.} \cdot \text{град}$;

для высокотемпературной фазы $H_T^\circ - H_{298}^\circ = 8850$ кал/г-ф.в. и $S_T^\circ - S_{298}^\circ = 17,28$ кал/г-ф.в. · град [21].

Энтродпия. Стандартная энтропия Pr_6O_{11} оценена в работе [82] и составляет $S_{298}^\circ = 114,5 \pm 3,0$ кал/моль · град ($S_{298}^\circ = 19,1 \pm 0,5$ кал/г-ф.в. × × град в пересчете на $\text{PrO}_{1,833}$). Значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 1100 К рассчитаны в работе [10].

Состав пара. Окись празеодима Pr_6O_{11} при нагревании подобно CeO_2 преимущественно теряет кислород, давление которого резко падает, как только твердая фаза подходит к составу Pr_2O_3 [27, 83, 84]. В паре над Pr_6O_{11} кроме кислорода обнаружены молекулы PrO и PrO_2 [27].

Характеристики реакций. Энтальпия реакции образования Pr_6O_{11} , приведенная в работах [10, 80], удовлетворительно согласуется с величиной $\Delta H_{f,298}^\circ = -1359\,000$ кал/моль ($\Delta H_{f,298}^\circ = -226\,500 \pm 4000$ кал/г-ф. в. в пересчете на $\text{PrO}_{1,833}$) [78].

По данным работы [10], для $\text{PrO}_{1,833}$ $\Delta S_{f,298}^\circ = -43,2 \pm 0,5$ кал/г-ф.в. × × град, а уравнение температурной зависимости $\Delta G_{f,T}^\circ = -229\,240 - 11,2 \cdot T \lg T + 76,4 T$ кал/г-ф. в. справедливо в интервале 298—1100 К.

Термодинамические функции окиси празеодима Pr_6O_{11} рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования, табулированных в работе [2] в интервале 298—2000° К, и представлены табл. IX.14.

Двуокись празеодима (PrO_2). Молекулярный вес 172,906.

Структура. Двуокись празеодима имеет гранецентрированную кубическую структуру типа CaF_2 с периодом решетки $a = 5,3938 \pm 0,0003$ Å.

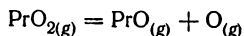
Энтродпия. Стандартная энтропия двуокиси празеодима оценена в работе [82] и составляет $S_{298}^\circ = 19,1$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Значения энтальпии и свободной энергии образования двуокиси празеодима в стандартных условиях, имеющиеся в литературе, приведены в работе [19]. В среднем эти величины составляют: $\Delta H_{f,298}^\circ = -234\,500 \pm 5000$ кал/моль; $\Delta G_{f,298}^\circ = -218\,300 \pm 5000$ кал/моль.

Идеальный газ

Двуокись празеодима (PrO_2). Молекулярный вес 172,906.

Характеристики реакций. В работе [77] экспериментально определена энтальпия реакции



$\Delta H_{298}^\circ = 119\,000 \pm 15\,000$ кал. На основании величин энтальпии этой реакции, энергии диссоциации газообразной моноокиси и кислорода, энтальпии сублимации празеодима [39], энтальпия атомизации газообразной двуокиси празеодима составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 303\,000$ кал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -94\,800$ кал/моль.

Моноокись празеодима (PrO). Молекулярный вес 156,906.

Теплоемкость газообразной моноокиси празеодима оценена в справочнике [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2120$ кал/моль [127].

Энтродпия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^\circ = 58,6$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации монооксида празеодима определена масс-спектрометрическим методом при исследовании обменных реакций в газовой фазе [11, 27, 62]. По мнению авторов [11], в работах [27, 62] получены заниженные значения энергии диссоциации за счет использования некорректных данных по термодинамическим функциям празеодима и его монооксида. По данным [11], $D_0^\circ = 182\,900$ кал/моль. ($D_{298}^\circ = 184\,000$ кал/моль).

Энтальпия образования, рассчитанная из этой величины при использовании значений энтальпии сублимации празеодима [39] и энергии диссоциации кислорода [3], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -35\,300$ кал/моль.

Термодинамические функции. Энтальпия и приведенный потенциал газообразной монооксида празеодима при температурах 1800—2600 К оценены в работе [11] и приведены в табл. IX.15—IX.17. Значения S_T° рассчитаны из этих величин.

ОКИСЛЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Оксид неодима (Nd_2O_3). Молекулярный вес 336,478.

Структура. Полуторная окись неодима имеет несколько модификаций. По данным работ [2, 10, 22], низкотемпературная кубическая С-форма Nd_2O_3 (структура типа Mn_2O_3 , $a = 5,540$ Å) при 1395 К переходит в гексагональную А-форму (структура типа La_2O_3 , $a = 3,829 \pm 0,003$, $c = 6,002 \pm 0,005$ Å, $c/a = 1,567$), $\Delta H_{tr} = 140$ кал/моль. Кроме того, сообщается о существовании моноклинной В-формы с постоянными решетками $a = 14,35$, $b = 3,666$, $c = 8,99$ Å и $\beta = 100,34^\circ$ [22].

Температуры полиморфных превращений полуторной окиси неодима

$$T_{tr(C-B)} = 1190 \text{ К}, \quad T_{tr(B-A)} = 1300 \text{ К} [4].$$

Установлено также существование гексагональной Н-формы ($a = 3,957$, $c = 6,285$ Å, $c/a = 1,588$, $T_{tr(A-H)} = 2373$ К) и объемноцентрированной Х-формы ($T_{tr(H-X)} = 2473$ К) [4].

Значения температуры плавления полуторной окиси неодима приведены в работах [4, 22, 39]. Рекомендуемая температура плавления $T_m = 2530 \pm 50$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость А-формы Nd_2O_3 измерена в интервале 16—300 К [25] и 5—350 К [41].

Стандартная теплоемкость С-формы— $C_{p,298} = 26,60 \pm 0,05$ кал/моль \times град.

Теплоемкость полуторной окиси неодима при высоких температурах определена в интервале 298—1795 К [26] и 300—1173 К [42]. Результаты работ [26, 42] согласуются с точностью 0,5%.

На основании данных работ [26, 42] в [10] рекомендованы уравнения температурной зависимости теплоемкости:

в интервале 298—1385 К

$$C_p = 27,70 + 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

в интервале 1395—1800 К

$$C_p = 37, 20 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Рекомендуемые значения теплоемкости полуторной окиси неодима приведены в табл. IX.1,

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия полуторной окиси неодима измерена в работах [26, 42]. В работе [10] приведены уравнения температурной зависимости энтальпии в интервале 298—1395 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (27,70 \pm 0,15) \cdot (T - 298) + (3,54 \pm 0,20) \times \\ \times 10^{-3} \cdot (T^2 - 298^2) + 2,9 \cdot 10^8 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль,}$$

в интервале 1395—1800 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (37,20 \pm 0,23) \cdot (T - 298) - (4450 \pm 290) \text{ кал/моль,}$$

при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5000 \pm 16$ кал/моль.

Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ для диапазона температур 50—1800 К приведены в работе [10], а величины $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ в температурном интервале 400—2000 К табулированы в работе [21].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторной окиси неодима рассчитана в работе [10] из данных по измерению низкотемпературной теплоемкости [25, 41] и удовлетворительно согласуется с величиной, используемой в работе [2] — $S_{298}^\circ = 36,89$ кал/моль · град.

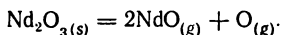
Значения энтропии S_T° в интервале 100—1800 К рассчитаны в работе [10], а величины $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ в температурном диапазоне 400—2000 К табулированы в справочнике [21].

Состав пара. На основании масс-спектрометрических опытов и термодинамических расчетов [11, 27, 28, 45, 47, 50, 55] установлено, что пар над твердой полуторной окисью неодима состоит в основном из моноокиси неодима и атомов кислорода (только в работах [49, 50] обнаружено небольшое количество атомов неодима — меньше 10%). Отношение парциальных давлений $P_{NdO}/P_{Nd} > 200$ [11, 27] в интервале 2250—2500 К.

Кроме того, в работе [85] при исследовании испарения смеси неодима с серебром из кнудсеновской ячейки, изготовленной из нитрида бора, в газовой фазе обнаружены молекулы NdO_2 .

Парциальное давление моноокиси над полуторной окисью неодима меняется от $4,951 \cdot 10^{-6}$ атм при 2255 К до $2,641 \cdot 10^{-5}$ атм при 2434 К [45]. Эти величины удовлетворительно согласуются с данными [27, 55].

Характеристики реакций. На основании установленного состава паров и рентгенофазового анализа твердой фазы испарение полуторной окиси неодима происходит в соответствии с реакцией



Значения энтальпии этой реакции, найденные в работах [27, 45, 55], практически совпадают и составляют $\Delta H_0^\circ = 429\,000 \pm 2500$ кал ($\Delta H_{298}^\circ = 429\,800$ кал).

При использовании этой величины и энергии диссоциации газообразной моноокиси неодима рассчитана энтальпия атомизации $Nd_2O_3 - \Delta H_{at,298}^\circ = 772\,000$ кал/моль.

В работах [27, 45] установлено, что полуторная окись неодима в начальный период испарения теряет около 2% кислорода и переходит к конгруэнтно испаряющемуся составу $Nd_2O_{2,98}$.

Величина энтальпии образования твердой полуторной окиси неодима (А-форма), приведенная в работе [10], $\Delta H_{f,298}^\circ = -432\,470 \pm 230$ кал/моль

($\Delta H_{f,0} = -427\ 520$ кал/моль) удовлетворительно согласуется с величинами, определенными калориметрическими методами [4, 87, 88] и при исследовании испарения [11, 27, 45, 47, 55].

Энтропия образования полуторной окиси неодима $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -71,12 \pm 0,46$ кал/моль · град, а свободная энергия образования в интервале 100—1500 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -433\ 040 - 5,81T \lg T + 8,74T \text{ кал/моль.}$$

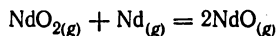
причем $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -411\ 170 \pm 250$ кал/моль [10].

Термодинамические функции полуторной окиси неодима рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этого соединения, табулированных в работе [2] в интервале 298—2373 К, и приведены в табл. IX.18.

Идеальный газ

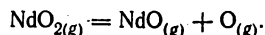
Двуокись неодима (NdO_2). Молекулярный вес 176,239.

Характеристики реакций. В работе [85] экспериментально определена энтальпия реакции



$\Delta H_0^{\circ} = -10\ 500 \pm 1200$ кал, исходя из которой определена энтальпия атомизации двуокиси неодима $-\Delta H_{at,0}^{\circ} = 323\ 500 \pm 12\ 500$ кал/моль.

В работе [38] оценена энтальпия процесса



$\Delta H_0^{\circ} = 158\ 000 \pm 13\ 000$ кал/моль и рассчитана энтальпия образования газообразной двуокиси неодима $\Delta H_{f,0}^{\circ} = -131\ 000 \pm 12\ 000$ кал/моль. При использовании этих величин и энергии диссоциации газообразной моноокиси рассчитана энтальпия атомизации газообразной двуокиси неодима: $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 328\ 100$ кал/моль.

Термодинамические функции. Величины приведенного потенциала газообразной двуокиси неодима при температурах 1700—2400 К оценены в работе [85] и представлены в табл. IX.3.

Моноокись неодима (NdO). Молекулярный вес 160,239.

Теплоемкость газообразной моноокиси неодима при 298 К оценена в работе [127] $-C_{p,298} = 7,6$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2120$ кал/моль [127].

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^{\circ} = 59,1$ кал/моль · град

Характеристики реакций. Средняя величина энергии диссоциации газообразной моноокиси неодима, рассчитанная из данных работ [11, 27, 28], составляет $D_0^{\circ} = 170\ 100 \pm 2500$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 171\ 100$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразной моноокиси неодима, рассчитанная из этой величины при использовании энтальпии сублимации неодима и энергии диссоциации кислорода [3], составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -33\ 200$ кал/моль.

Термодинамические функции. Величины энтальпии и приведенного

потенциала газообразной монокиси неодима при температурах 1700—2600 К оценены в работе [11] и приведены в табл. IX.15—IX.17. Значения S_T^c рассчитаны из этих величин.

ОКИСЛЫ ПРОМЕТИЯ

Конденсированное состояние

Оксид прометия Pm_2O_3 . Молекулярный вес 337,998.

Структура. По данным, приведенным в справочнике [127], полупрозрачный оксид прометия может иметь две модификации: моноклинную B - Pm_2O_3 со структурой типа B - Sr_2O_3 и кубическую C - Pm_2O_3 со структурой типа Tl_2O_3 . Температура плавления $T_m = 2593 \pm 20$ К.

Теплоемкость полупрозрачного оксида прометия при 298 К оценена, как и остальные свойства, в работе [127] — $C_{p,298} = 27,0 \pm 2,0$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^* - H_0^0 = 5000 \pm 200$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия $Pm_2O_3 - S_{298}^0 = 37,6 \pm 2,0$ кал/моль · град.

Идеальный газ

Моноксид прометия (PmO). Молекулярный вес 160,999.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразной монокиси прометия оценена сравнительным способом в работе [111] — $D_0^0 = 160\,000 \pm 15\,000$ кал/моль. На основании этих данных в работе [127] рассчитана энтальпия образования — $\Delta H_{f,0}^0 = -21\,810 \pm 16\,000$ кал/моль.

ОКИСЛЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

Моноксид самария (SmO). Молекулярный вес 166,349.

Структура. Моноксид самария имеет структуру типа ZnS с периодом решетки $a = 5,15 \pm 0,05$ Å [89]. Выше 1100 К моноксид самария нестабилен [90].

Характеристики реакций. По оценке, выполненной в работе [90], энергия кристаллической решетки монокиси самария составляет 7000 кал/моль.

Оксид самария Sm_2O_3 . Молекулярный вес 348,698.

Структура. Полупрозрачный оксид самария имеет несколько модификаций. Низкотемпературная кубическая C -форма Sm_2O_3 (структура типа Mn_2O_3 , $a = 5,466 \pm 0,003$ Å) устойчива до 1150 К, выше которой превращается в B -форму [2,5]. По данным, приведенным в работе [22], C -форма нестабильна.

Высокотемпературная B -форма Sm_2O_3 имеет моноклинную структуру с постоянными решетками $a = 14,18 \pm 0,01$, $b = 3,636 \pm 0,003$, $c = 8,841 \pm 0,008$ Å, $\beta = 99^\circ,92 \pm 0,05$ [4,22]. Моноклинная форма оксида может существовать и при низких температурах, претерпевая при 1195 К $\alpha - \beta$ -переход ($\Delta H_{tr} = 250 \pm 100$ кал/моль; $\Delta S_{tr} = 0,21$ кал/моль · град) [2, 4, 21, 22].

Кроме того, в работе [4] сообщается о существовании гексагональной *A*-формы с постоянными решетки $a = 3,864$, $c = 6,173$ Å, $c/a = 1,598$ при 2223 К, $T_{(C, B \rightarrow A)} = 2173$ К, а также гексагональной *H*-формы ($a = 3,905$, $c = 6,215$ Å; $c/a = 1,591$ при 2473 К, $T_{(A \rightarrow H)} = 2373$ К) и объемноцентрированной *X*-формы ($T_{(H \rightarrow X)} = 2523$ К).

Величина температуры плавления полуторной окиси самария, усредненная по данным работ [4, 39], составляет $T_m = 2560 \pm 50$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость Sm_2O_3 (*B*-тип) измерена в интервале 10—350 К [91].

Стандартная теплоемкость *B*-формы — $C_{p,298} = 27,37 \pm 0,05$ кал/моль · град, а *C*-формы — $C_{p,298} = 26,86 \pm 0,50$ кал/моль · град.

Теплоемкость Sm_2O_3 (*B*-тип) и Sm_2O_3 (*C*-тип) при высоких температурах измерена в работах [26, 92].

Результаты этих работ удовлетворительно согласуются с данными, приведенными в работе [10] в виде уравнений температурной зависимости теплоемкости:

для Sm_2O_3 (*B*-тип); в интервале 298—1195 К

$$C_p = 30,69 + 4,92 \cdot 10^{-3}T - 4,50 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

в интервале 1195—2000 К

$$C_p = 36,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

для Sm_2O_3 (*C*-тип): в интервале 298—1200 К

$$C_p = 32,75 + 2,96 \cdot 10^{-3}T - 6,02 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}.$$

Значения теплоемкости полуторной окиси самария, полученные в работе [10], приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия полуторной окиси самария определена в [26, 92].

В работе [10] приведены уравнения для температурной зависимости энтальпии Sm_2O_3 (*B*-тип) от 298 до 1195 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (30,69 \pm 2,65)(T - 298) + (2,46 \pm 1,27) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298) + (4,50 \pm 2,80) \cdot 10^6 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль};$$

от 1195 до 2000 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (36,90 \pm 1,3)(T - 293) - (3255 \pm 148) \text{ кал/моль},$$

причем $H_{298}^\circ - H^\circ = 5036 \pm 16$ кал/моль.

Для Sm_2O_3 (*B*-тип) значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 50 до 2000 К рассчитаны в работе [10], а величины $H_T - H_{298}$ — в диапазоне от 400 до 2000 К табулированы в работе [21].

Для Sm_2O_3 (*C*-тип) значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 298 до 1200 К рассчитаны в работах [10, 21].

Энтропия. Стандартная энтропия Sm_2O_3 (*B*-тип) получена из измерений низкотемпературной теплоемкости [91] и равна $S_{29} = 36,12 \pm 0,10$ кал/моль · град. В работе [2] из этой величины при использовании данных по энтропии перехода, из *B*-формы в *C*-форму [93] оценена энтропия Sm_2O_3 (*C*-тип) — $S_{29} = 34,57$ кал/моль · град.

Значения S_T для Sm_2O_3 (*B*-тип) в диапазоне температур от 50 до 2000 К

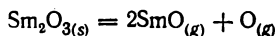
рассчитаны в работе [10], а величины $S_T - S_{298}^\circ$ в температурном интервале 400—2000 К — в работе [21].

Для Sm_2O_3 (С-тип) значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ в интервале от 298 — 1200 К рассчитаны в работах [10, 21].

Состав пара. На основании масс-спектрометрических опытов и термодинамических расчетов [11, 27, 48—50, 55] установлено, что пар над твердой полуторной окисью самария состоит из молекул монооксида SmO и атомов самария и кислорода (отношение парциальных давлений $P_{\text{SmO}}/P_{\text{Sm}} = 9 \div 16$).

Парциальное давление монооксида самария при 2000 К около $3 \cdot 10^{-9}$ атм, а в интервале 2300 — 2500 К по оценке, сделанной в работе [37] на основании данных по скорости испарения, приведенных в работе [11], — порядка $5 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-6}$ атм.

Характеристики реакций. При испарении полуторной окиси самария, как следует из установленного состава паров и рентгенофазового анализа, кроме реакции



имеет место также реакция



Энтальпия первой реакции рассчитана из достоверных значений энтальпии образования полуторной окиси самария, энергии диссоциации кислорода и выбранного значения энергии диссоциации и энтальпии образования газообразной монооксида самария и составляет $\Delta H_{298}^\circ = 433\,500 \pm 10\,000$ кал. Эта величина в пределах погрешности согласуется со значениями, приведенными в работах [11, 27, 55]. Энтальпия второй реакции, рассчитанная на основании этой величины и энергии диссоциации газообразной монооксида самария, составляет $\Delta H_{298}^\circ = 713\,700$ кал.

В начальной стадии испарения полуторная окись самария теряет некоторое количество кислорода, подобно другим окислам редкоземельных металлов [27].

Величина энтальпии образования Sm_2O_3 (В-тип), полученная калориметрическим методом в работе [94], $\Delta H_{f,298}^\circ = -435\,860 \pm 450$ кал/моль удовлетворительно согласуется с данными калориметрических измерений [95, 96] и энтальпиями образования, рассчитанными из результатов исследований испарения [11, 27].

Энтальпия образования твердого Sm_2O_3 (В-тип) $\Delta S_{f,298}^\circ = -70,65 \pm 0,35$ кал/моль · град, свободная энергия образования в интервале 100—1500 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T} = -433\,890 - 1,75 \cdot T \cdot \lg T + 74,9 \cdot T \text{ кал/моль,}$$

а $\Delta G_{f,298}^\circ = -412\,820 \pm 490$ кал/моль [10].

Энтальпия образования Sm_2O_3 (С-тип), определенная в работе [94], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -436\,760 \pm 730$ кал/моль и совпадает с величиной, полученной в работе [95].

Термодинамические функции Sm_2O_3 (В-тип) и Sm_2O_3 (С-тип) рассчитаны из величин энтальпии и свободной энергии образования этих модификаций, табулированных в работе [2] в интервале 298—2373 К и 298—1150 К соответственно, и приведены в табл. IX.19 и IX.20.

Идеальный газ

Моноксид самария (SmO). Молекулярный вес 166,349.

Теплоемкость газообразной моноксид самария оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2120$ кал/моль [127].

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^{\circ} = 59,9$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Значения энергии диссоциации газообразной моноксид самария определены в работах [11, 27]. Величины, рассчитанные из данных по скорости испарения, меньше, чем определенные при исследовании обменных реакций в газовой фазе. Среднее значение энергии диссоциации $D_0 = 140\,000 \pm 4\,000$ кал/моль ($D_{298} = 141\,500$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразной моноксид самария, рассчитанная из энергии диссоциации при использовании энтальпии сублимации самария и энергии диссоциации кислорода [3], составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -32\,400$ кал/моль.

Термодинамические функции. Величины энтальпии и приведенного потенциала газообразной моноксид самария при температурах 1800—2600 К оценены в работе [11] и представлены в табл. IX.15—IX.17. Значения энтропии рассчитаны из этих величин.

ОКИСЛЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Моноксид европия (EuO). Молекулярный вес 167,959.

Структура. Моноксид европия имеет кубическую структуру типа NaCl с постоянной решетки $a = 5,1426 \pm 0,0005$ Å [97]. Значения температуры плавления моноксид европия приведены в работах [98—100]. Средняя величина $T_m = 2247 \pm 20$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость моноксид европия измерена от 0,37 до 4,4 К [101] и от 6 до 30 К [132], а для состава $\text{EuO}_{1,05 \pm 0,01}$ — от 52 до 300 К [102].

Теплоемкость моноксид европия при 298 К составляет $C_{p,298} = 11,65 \pm 0,06$ кал/моль · град.

Значения высокотемпературной теплоемкости от 298 до 1700 К рассчитаны в работе [131] при использовании результатов по измерению энтальпии твердой моноксид европия и представлены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия моноксид европия измерена в работе [131] и в интервале 800—1724 К описывается уравнением

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 11,1649T + 0,8628 \cdot 10^{-3}T^2 - 3403,132 \text{ кал/моль.}$$

Значение $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2435 \pm 30$ кал/моль рассчитано из данных по измерению теплоемкости при низких температурах [102].

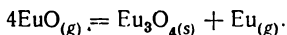
Энтропия. Стандартная энтропия твердой моноксид европия $S_{298}^{\circ} = 19,99 \pm 0,10$ кал/моль · град рассчитана из данных по измерению низкотемпературной теплоемкости [132]. Значения S_{298}° , оцененные в работах [82, 102, 103], значительно ниже.

Значения S_T° от 298 до 1700 К приведены в работе [131].

Состав пара. Пар над твердой моноокисью европия содержит только атомы европия. Давление пара европия в интервале температур 1334—1758 К описывается уравнением [103]

$$\lg T = (6,26 \pm 0,13) - (16\,590 \pm 200)/T$$

Характеристики реакций. На основании рентгеновского анализа твердой фазы, измерений скорости испарения и масс-спектрометрического определения состава паров установлено, что испарение твердой моноокиси европия идет в соответствии с реакцией



При средней температуре анализов для этой реакции получены величины $\Delta H_{1546}^\circ = 75\,900 \pm 940$ кал и $\Delta S_{1546}^\circ = 28,66 \pm 0,61$ кал/град [103].

Энтальпия $\Delta H_{298}^\circ = 80\,300 \pm 2000$ кал и энтропия $\Delta S_{298}^\circ = 33,9 \pm 1,3$ кал/град этой реакции получены в работе [103] при использовании оценочных значений термодинамических функций.

Энтальпия образования твердой моноокиси европия, рассчитанная в работе [2] как среднее из данных по исследованию испарения [103], калориметрических измерений [104] и собственных данных, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -142\,900 \pm 2000$ кал/моль, а свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^\circ = -136\,010 \pm 2000$ кал/моль, что совпадает с величинами, приведенными в работе [131]. Энтропия образования $\Delta S_{f,298}^\circ = -23,1 \pm 0,3$ кал/моль \times град [131].

Области устойчивости окислов европия как функция давления кислорода над твердым европием, моноокисью европия и над Eu_3O_4 в интервале 1073—1973 К установлены в работе [90].

Энтальпия атомизации твердой моноокиси европия $\Delta H_{at,298}^\circ = 244\,400$ кал/моль рассчитана в работе [131].

Термодинамические функции (табл. IX.21). Значения термодинамических функций твердой моноокиси европия заимствованы из работы [131].

Оксид европия Eu_3O_4 . Молекулярный вес 519,878.

Структура. Оксид европия Eu_3O_4 имеет структуру орторомбодрического типа с параметрами решетки $a = 10,094$, $b = 12,068$, $c = 3,500$ Å [105]. Температура плавления $T_m = 2273$ К [2,90]

Теплоемкость. Приближенное уравнение температурной зависимости теплоемкости Eu_3O_4 получено сравнительным методом для интервала 298—1800 К в работе [106]:

$$C_p = 43,61 + 6,24 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 45,47$ кал/моль \cdot град.

Значения теплоемкости, рассчитанные по этому уравнению, приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Уравнение температурной зависимости энтальпии в интервале 298—1800 К оценено в работе [106]:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 43,61T + 3,12 \cdot 10^{-3}T^2 - 13\,270 \text{ кал/моль}.$$

Энтропия. Величина стандартной энтропии Eu_3O_4 $S_{298}^\circ = 55,75$ кал/моль \cdot град оценена в работе [2] при использовании данных для EuO и Eu_2O_3 (B-тип). Значение, оцененное в работе [106], значительно ниже.

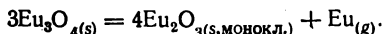
Уравнение температурной зависимости энтропии в интервале 298—1800 К оценено в работе [106]:

$$S_T^\circ - S_{298}^\circ = 100,43 \lg T + 6,24 \cdot 10^{-3}T - 250,31 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Состав пара. Пар над Eu_3O_4 состоит в основном из атомов европия. Кроме того, при температуре 1700 К обнаружено небольшое количество молекул моноокси. Парциальное давление европия в интервале температур 1604—2016 К описывается уравнением [106]

$$\lg P = (6,16 \pm 0,8) - (18\,840 \pm 310)/T$$

Характеристики реакций. На основании рентгеновского анализа твердой фазы, измерений скорости испарения и масс-спектрометрического определения состава пара установлено, что испарение Eu_3O_4 идет в соответствии с реакцией



При средней температуре опытов энтальпия этой реакции составляет $\Delta H_{1810}^\circ = 86\,200 \pm 1400$ кал, а энтропия $\Delta S_{1810}^\circ = 28,20 \pm 0,82 \times \times$ кал/моль·град [106].

Стандартные характеристики этой реакции $\Delta H_{298}^\circ = 93\,500 \pm 2500$ кал и $\Delta S_{298}^\circ = 39,4 \pm 1,7$ кал/моль·град рассчитаны в работе [106] при использовании оцененных в этой же работе термодинамических функций участников реакции.

Энтальпия образования Eu_3O_4 рассчитана в [2] из данных работы [106] при использовании исправленных значений термодинамических функций и составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -538\,900 \pm 6000$ кал/моль, а $\Delta G_{f,298}^\circ = -509\,040$ кал/моль.

Термодинамические функции окиси европия Eu_3O_4 рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этого соединения, табулированных в работе [2] в интервале 298—2273 К, и приведены в табл. IX.22.

Оксид европия (Eu_2O_3). Молекулярный вес 351,919.

Структура. Полуторная окись европия имеет несколько модификаций [2, 4, 21, 22]. Низкотемпературная кубическая *C*-форма Eu_2O_3 (структура типа Mn_2O_3 , $a = 5,433 \pm 0,03$ Å) при температуре 1350 К превращается в моноклинную *B*-форму (параметры решетки: $a = 14,09 \pm 0,02$; $b = 3,601 \pm 0,004$; $c = 8,790 \pm 0,008$ Å, $\beta = 99^\circ,8 \pm 0,05$). *B*-форма Eu_2O_3 может существовать и при низких температурах, претерпевая при 895 К $\alpha - \beta$ -переход ($\Delta H_{tr} = 130 \pm 60$ кал/моль, $\Delta S_{tr} = 0,14$ кал/моль \times град) [2, 4, 21].

Кроме того, в работе [4] приведены сведения о существовании гексагональной *A*-формы Eu_2O_3 с постоянными решетки $a = 3,84$, $c = 6,14$ Å; $c/a = 1,59$ при 2393 К, $T_{tr(B-A)} = 2313$ К, а также гексагональной *H*-формы, $T_{tr(A-H)} = 2413$ К и объемноцентрированной *X*-формы, $T_{tr(H-X)} = 2543$ К.

Значения температуры плавления полуторной окиси европия приведены в работах [4, 22, 39]. Средняя величина температуры плавления составляет $T_m = 2560 \pm 50$ К.

Теплоемкость Eu_2O_3 (*B*-тип) и Eu_2O_3 (*C*-тип) при высоких температурах измерена в работах [26, 92, 107].

Эти результаты удовлетворительно описываются уравнениями температурной зависимости, приведенными в работе [10] для Eu_2O_3 (*B*-тип): в интервале 298—895 К

$$C_p = 31,98 + 3,76 \cdot 10^{-3}T - 4,13 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

от 895 до 1800 К

$$C_p = 31,60 + 3,76 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль} \cdot \text{град,}$$

а для Eu_2O_3 (С-тип) от 298 до 1400 К

$$C_p = 32,72 + 3,44 \cdot 10^{-3}T - 3,72 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Стандартная теплоемкость В-формы $C_{p,298^\circ} = 28,46 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

а С-формы — $C_{p,298^\circ} = 29,57 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Значения теплоемкости полуторной окиси европия, заимствованные из работы [10], приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия полуторной окиси европия определена в [26, 92, 107].

В работе [10] приведены уравнения температурной зависимости энтальпии Eu_2O_3 (В-тип) для диапазона температур 298—895 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (31,98 \pm 2,18) (T - 298) + (1,88 \pm 1,30) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) + (4,13 \pm 1,77) \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль,}$$

от 895 до 2000 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (31,60 \pm 1,08) (T - 298) + (1,88 \pm 0,41) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) - (597 \pm 400) \text{ кал/моль,}$$

а также Eu_2O_3 (С-тип) в температурном интервале от 298 до 1400 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (32,72 \pm 2,29) (T - 298) + (1,72 \pm 1,02) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) + (3,72 + 2,73) \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль.}$$

Значения энтальпии $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ для Eu_2O_3 (В-тип) от 298 до 2000 К и для Eu_2O_3 (С-тип) от 298 до 1400 К табулированы в работах [10, 21].

Для С-формы Eu_2O_3 величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4500 \pm 400 \text{ кал/моль}$ [127].

Энтропия. Стандартная энтропия Eu_2O_3 (В-тип) $S_{298}^\circ = 35,59 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$ оцененная в работе [2], удовлетворительно согласуется с данными [10].

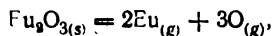
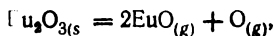
Для Eu_2O_3 (С-тип) $S_{298}^\circ = 34,09 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [2].

Значения энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ для Eu_2O_3 (В-тип) от 298 до 2000 К и для Eu_2O_3 (С-тип) от 298 до 1400 К табулированы в работах [10, 21].

Состав пара. Масс-спектрометрические исследования показали, что пар над твердой полуторной окисью европия состоит из атомов европия, кислорода и молекул моноокиси [11, 27, 48—50]. Отношение интенсивностей ионных токов $I_{\text{EuO}^+} / I_{\text{Eu}^+} = 0,1 \div 0,15$ в интервале 2000—2500 К.

Парциальное давление европия и моноокиси над полуторной окисью европия при 2000 К оценены в работе [49] и составляют $7 \cdot 10^{-8} \text{ атм}$ и $9 \times 10^{-9} \text{ атм}$ соответственно.

Характеристики реакций. Согласно данным по составу пара и анализу твердой фазы испарение полуторной окиси европия идет в соответствии с реакциями



причем вторая реакция преобладает. Энтальпии этих реакций рассчитаны при использовании значений энтальпий образования твердой полуторной и газообразной моноокисей европия, энтальпии сублимации и энергии

диссоциации кислорода. Для первой реакции $\Delta H_{298}^{\circ} = 388\,000 \pm 3000$ кал, а для второй — $\Delta H_{298}^{\circ} = 657\,300 \pm 3000$ кал.

Значения энтальпии образования Eu_2O_3 (В-тип) — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -394\,700 \pm 2800$ кал/моль и Eu_2O_3 (С-тип) — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -397\,400 \pm 2900$ кал/моль получены в работе [108].

Энтропия образования Eu_2O_3 (В-тип) $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -76,0 \pm 2,0$ кал/моль \times град, а свободная энергия образования в интервале 298—1400 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -393\,500 - 9,64T \lg T + 103T \text{ кал/моль,}$$

$$\text{а } \Delta G_{f,298}^{\circ} = -369\,600 \pm 2100 \text{ кал/моль [10].}$$

Термодинамические функции Eu_2O_3 (В-тип) и Eu_2O_3 (С-тип) рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этих модификаций, табулированных в работе [2] в интервале 298—2413 К, и приведены в табл. IX.23, IX.24.

Идеальный газ

Моноксид европия (EuO). Молекулярный вес 167,959.

Теплоемкость газообразной моноксид европия при 298 К оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,8$ кал/моль \cdot град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2150$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^{\circ} = 60,4$ кал/моль \cdot град.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразной моноксид европия определена в работе [133] при исследовании обменных реакций в газовой фазе с газообразными моноксидами алюминия, бария и титана — $D_0^{\circ} = 111\,900 \pm 2400$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 112\,900$ кал/моль). В этой работе обсуждены причины ошибок в определении значений энергии диссоциации моноксид европия, определенных в работах [11, 27], в которых проводится $D_0^{\circ} = 133\,500$ кал/моль.

Энтальпия образования газообразной моноксид европия, рассчитанная в работе [133], составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -11\,600 \pm 2400$ кал/моль.

Термодинамические функции. Значения термодинамических функций газообразной моноксид европия, рассчитанные при использовании оцененных молекулярных постоянных в работе [133], приведены в табл. IX.25

ОКИСЛЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

Оксид гадолиния Gd_2O_3 . Молекулярный вес 362,498.

Структура. Полуторная оксид гадолиния имеет несколько модификаций [4, 22, 39]. Низкотемпературная кубическая С-форма Gd_2O_3 (структура типа Mn_2O_3 , $a = 5,406 \pm 0,003$ Å) при 1500 К переходит в высокотемпературную моноклинную В-форму (параметры решетки $a = 14,061 \pm 0,002$, $b = 3,561 \pm 0,006$; $c = 8,760 \pm 0,007$ Å, $\beta = 100^{\circ}$, 10). В-форма может существовать и при низких температурах.

Кроме того, в работе [22] сообщается о существовании гексагональной А-формы Gd_2O_3 ($a = 3,76$, $c = 5,89$ Å, $c/a = 1,57$).

По сведениям, приведенным в работе [4], В-форма Gd_2O_3 при 2443 К переходит в гексагональную Н-форму ($a = 3,865$, $c = 6,165$ Å, $c/a = 1,595$ при 2523 К), а Н-форма переходит в Х-форму Gd_2O_3 , $T_{tr(H-X)} = 2633$ К.

Значения температуры плавления полуторной окиси гадолиния, приведенные в работах [4, 22, 39], согласуются между собой и в среднем $T_m = 2640 \pm 50$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость Gd_2O_3 (С-тип) измерена в интервале 10—350 К [91].

Теплоемкость Gd_2O_3 (В-тип) при высоких температурах определена в работах [26] 298—1800 К) и [109] (298—1613 К). Результаты этих измерений удовлетворительно согласуются с данными приведенными в работе [10] для интервала 298—2000 К:

$$C_p = 27,35 + 3,46 \cdot 10^{-3}T - 2,55 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Теплоемкость Gd_2O_3 (С-тип) измерена в работе [109] от 298 до 1472 К. Данные работы [109] согласуются с результатами измерений в более широком температурном интервале 298—1550 К [26]:

$$C_p = 28,72 + 2,84 \cdot 10^{-3}T - 3,88 \cdot 10^6 \cdot T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Для В-формы $C_{p,298} = 25,51$ кал/моль · град, а для С-формы $C_{p,298} = 25,22$ кал/моль · град. Значения теплоемкости, рассчитанные по этим уравнениям приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия полуторной окиси гадолиния определена в работах [26, 109]. Величины энтальпии Gd_2O_3 (В-тип) от 298 до 2000 К рассчитаны в работе [10] по уравнению

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (27,35 \pm 0,30)(T - 298) + (1,73 \pm 0,11) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) + (2,55 \pm 0,45) \cdot 10^6 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль.}$$

Значения энтальпии Gd_2O_3 (С-тип), полученные в работе [109] в интервале 298 до 1472 К, описываются уравнением

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 25,58 T - 3,01 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,91 \cdot 10^6 T^{-1} - 8535 \text{ кал/моль}$$

и удовлетворительно согласуются со значениями $H_T^\circ - H_0^\circ$, рассчитанными при 50—1500 К в [10]. Сравнение данных работ [10] и [109] приводит к величине $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4450 \pm 13$ кал/моль. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ для полуторной окиси гадолиния приведены также в работе [21].

Энтропия. Стандартная энтропия Gd_2O_3 (В-тип) оценена в работе [2] — $S_{298} = 37,47$ кал/моль · град, а значения от 298 до 2000 К табулированы в работах [10, 19].

Стандартная энтропия Gd_2O_3 (С-тип) рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости [91] и составляет $S_{298}^\circ = 36,0 \pm 0,8$ кал/моль · град. Значения S_T° от 50 до 1500 К рассчитаны в работе [10], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 1400 К — в работе [19].

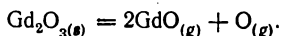
Состав пара. На основании масс-спектрометрических опытов и термодинамических расчетов [11 27, 48, 49, 55] установлено, что пар над твердой полуторной окисью гадолиния состоит преимущественно из молекул

моноокси и атомов кислорода. Отношение парциальных давлений $P_{\text{GdO}}/P_{\text{Gd}} = 100 \div 200$ в интервале 2350—2600 К.

Парциальное давление моноокси гадолия меняется от $1,1 \cdot 10^{-6}$ при 2353 К до $2,37 \cdot 10^{-5}$ атм при 2592 К, а давление атомарного кислорода в этом же интервале температур описывается уравнением

$$\lg P = (6,813 \pm 0,486) - (31774 \pm 1219)/T.$$

Характеристики реакций. Испарение полуторной окиси гадолия происходит в соответствии с реакцией [11, 27, 48, 49, 55]



Значения энтальпии этой реакции, полученные в работах [11, 27, 55], практически совпадают. Значения, полученные в работе [110] при обработке данных для двух разных ячеек Кнудсена по второму и третьему законам термодинамики, различаются между собой в пределах 10%. Однако статистическая обработка набора данных [110] дает величину энтальпии реакции испарения полуторной окиси гадолия, удовлетворительно согласующуюся с данными [11, 27, 55], а средняя величина $\Delta H_0^\circ = 453800 \pm \pm 2000$ кал ($\Delta H_{298}^\circ = 455100$ кал).

При использовании этой величины и энергии диссоциации газообразной моноокси гадолия рассчитана энтальпия атомизации $\text{Cd}_2\text{O}_3 - \Delta H_{at,0}^\circ = 801900$ кал/моль.

В начальной стадии испарения полуторная окись гадолия, подобно другим окислам редкоземельных металлов, теряет около 2% кислорода [27].

Величина энтальпии образования Gd_2O_3 (В-тип), определенная калориметрическим методом в работе [112], равна $\Delta H_{f,298}^\circ = -433\,940 \pm 860$ кал/моль ($\Delta H_{f,0}^\circ = -428\,250$ кал/моль) и удовлетворительно согласуется с данными, полученными при исследовании испарения. Энтропия образования Gd_2O_3 (В-тип) равна $\Delta S_{f,298}^\circ = -68,3 \pm 1,7$ кал/моль·град, а свободная энергия образования в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -433\,240 - 0,61 T \lg T + 68,7 T \text{ кал/моль,}$$

причем $\Delta G_{f,298}^\circ = -413\,400 \pm 1000$ кал/моль [10].

Величина энтальпии образования Gd_2O_3 (С-тип) приведена в работе [2] и составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -436\,640 \pm 2900$ кал/моль.

Термодинамические функции Gd_2O_3 (В-тип) и Gd_2O_3 (С-тип) рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этих модификаций, табулированных в работе [2] в интервале 298—2423 К, и приведены в табл. IX.26, IX.27.

Идеальный газ

Моноокись гадолия (GdO). Молекулярный вес 173,249.

Теплоемкость газообразной моноокси гадолия при 298 К оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль·град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2120$ кал/моль [127].

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^\circ = 60,5$ кал/моль·град.

Характеристики реакций. Значения энергии диссоциации газообразной моноокси гадолия, полученные при исследовании скорости испарения и обменных реакций в газовой фазе [11, 27, 110], удовлетворительно согласуются и в среднем равны $D_0^\circ = 172\,000 \pm 4000$ кал/моль ($D_{298}^\circ = 173\,400$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразной моноокси гадолия, рассчитанная из этой величины при использовании энтальпии сублимации гадолия и энергии диссоциации кислорода [3], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -18\,800$ кал/моль.

Термодинамические функции. Энтальпия и приведенный потенциал газообразной моноокси гадолия при высоких температурах оценены в работе [11]. Значения энтропии рассчитаны из этих величин и приведены в табл. IX.15—IX.17.

ОКИСЛЫ ТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Оксид тербия (Tb_2O_3). Молекулярный вес 365,846.

Структура. Полуторная окись тербия имеет несколько модификаций: кубическая *C*-форма со структурой типа Mn_2O_3 и периодом решетки $5,365 \pm \pm 0,003$ Å; моноклинная *B*-форма с постоянными решетками $a = 14,04 \pm \pm 0,01$; $b = 3,541 \pm 0,003$, $c = 8,725 \pm 0,008$; $\beta = 100^\circ, 06$; гексагональная *H*-форма ($a = 3,34$, $c = 6,13$ Å, $c/a = 1,596$ при 2523 К) [4,93]. Температуры фазовых переходов: $T_{tr(C-B)} = 1900-2100$ К, $T_{tr(B-H)} = 2433$ К. Температура плавления полуторной окиси тербия, по данным [4,22, 39], в среднем равна $T_m = 2660 \pm 20$ К.

Теплоемкость. Tb_2O_3 (С-тип), по данным работы [79], в температурном интервале 298—1800 К описывается уравнением

$$C_p = 28,88 + 5,30 \cdot 10^{-3}T - 2,46 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

при этом $C_{p,298} = 28,35$ кал/моль · град. Значения теплоемкости, рассчитанные по этому уравнению, представлены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия Tb_2O_3 (С-тип) определена в работе [79]. На основании этих данных рассчитано уравнение температурной зависимости энтальпии для температур 298—1800 К:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (28,15 \pm 0,61)(T - 298) + (2,90 \pm 0,24) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^2 - 298^2) + (1,36 \pm 0,86) \cdot 10^6 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль.}$$

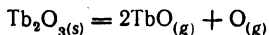
Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5000 \pm 400$ кал/моль оценена [79]. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 1800 К табулированы в работах [10, 21].

Энтропия. Стандартная энтропия Tb_2O_3 (С-тип) $S_{298}^\circ = 37,67$ кал/моль · град оценена в работе [2] и согласуется с оценкой [10]. Значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ в интервале 298—1800 К рассчитаны в работах [10, 21].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями [48, 49, 55] установлено, что пар над полуторной окисью тербия состоит из газообразных молекул TbO , TbO_2 и атомов тербия и кислорода. Отношение интенсивностей ионных токов $I_{Tb^+} : I_{TbO^+} : I_{TbO_2^+} = 0,2 : 1,0 : 0,01$ при 45 эВ и температуре около 2000 К [48].

Парциальное давление моноокси тербия при 2300 К, по оценке [49], составляет $1 \cdot 10^{-7}$ атм, а в интервале 2430—2630 К меняется от $6,3 \cdot 10^{-6}$ атм до $1 \cdot 10^{-4}$ атм [55].

Характеристики реакций. Энтальпию реакции



экспериментально не определяли. Исходя из известных энтальпии образования твердой полупрозрачной окиси тербия, газообразной моноокси тербия и энергии диссоциации кислорода, получено значение $\Delta H_{298}^\circ = 460\,000$ кал/моль) а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^\circ = 810\,000$ кал/моль.

Энтальпия образования Tb_2O_3 (С-тип) определена калориметрическим методом в работе [116] — $\Delta H_{f,298}^\circ = -445\,200 \pm 1800$ кал/моль. Энтропия образования полупрозрачной окиси тербия равна $\Delta S_{f,298}^\circ = -71,0 \pm 1,0$ кал/моль · град, а свободная энергия образования в интервале 298—1800 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -445\,930 - 7,70T \lg T + 92T \text{ кал/моль,}$$

причем $\Delta G_{f,298}^\circ = -424\,400 \pm 1800$ кал/моль [10].

Термодинамические функции Tb_2O_3 (С-тип) рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования, табулированных в работе [2] в интервале 298—2433 К, и приведены в табл. IX.28.

Промежуточные окислы тербия.

Структура. Сведения о составе, типах структуры и параметрах кристаллических решеток промежуточных окислов представлены в табл. IX.29. Следует отметить, что по данным работ [22, 113] окиси состава Tb_4O_7 не существует.

Кроме указанного ряда промежуточных окислов, идентифицированных как индивидуальные фазы, в работе [115] при определении термодинамических свойств нестехиометрической полупрозрачной окиси тербия установлено наличие области гомогенности Tb_2O_3 в пределах $\text{TbO}_{1,501-1,74}$ при температурах выше 1300 К, а при более низких температурах появляется двухфазная область. В то же время в работе [22] указывается, что между Tb_2O_3 и TbO_2 существует ряд отдельных фаз, каждая из которых имеет узкую область гомогенности. По-видимому, обилие обнаруженных промежуточных окислов тербия можно объяснить наличием областей гомогенности, границы которых изменяются с температурой, как и в случае окислов церия и празеодима.

Теплоемкость промежуточных окислов двух составов измерена в работе [79].

Для окисла состава $\text{TbO}_{1,719}$ в интервале 298—1000 К

$$C_p = 14,41 + 4,48 \cdot 10^{-3}T - 1,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/г-ф. в. град,}$$

а для окисла состава $\text{TbO}_{1,812}$ в интервале 298—900 К

$$C_p = 15,71 + 3,52 \cdot 10^{-3}T - 2,54 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/г-ф. в. град.}$$

Для $\text{TbO}_{1,719}$ $C_{p,298} = 14,38$ кал/г-ф. в. град, а для $\text{TbO}_{1,812}$ $C_{p,298} = 13,93$ кал/г-ф. в. град. Значения теплоемкости, рассчитанные по этим уравнениям, представлены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия окислов тербия двух составов измерена в работе [79]. На основании этих данных в работе [10] выведены уравнения температурной зависимости энтальпии для $\text{TbO}_{1,719}$ в интервале 298—1000 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (13,25 \pm 0,88)(T - 298) + (2,92 \pm 0,52) \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) + \\ + (5,49 \pm 1,38) \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/г-ф. в.}$$

и для $TbO_{1,812}$ в интервале 298—1000 К:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (16,05 \pm 1,82) (T - 298) + (1,50 \pm 1,10) \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2) + (2,68 \pm 1,49) \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/г-ф. в.}$$

Значения энтальпии этих окислов от 298 до 1000 К табулированы в работе [10].

Энтропия. Значения стандартной энтропии для $TbO_{1,719} - S_{298}^\circ = 19,3 \pm 0,5$ кал/г-ф. в. · град и для $TbO_{1,812} - S_{298}^\circ = 19,4 \pm 0,5$ кал/г-ф. в. · град оценены в работе [10]. Значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 1000 К при использовании данных работы [79] табулированы в [10].

В работе [19] приведены значения $S_{298}^\circ = 19,3$ кал/г-ф. в. · град для $TbO_{1,72}$ и $S_{298}^\circ = 19,4$ кал/г-ф. в. · град для $TbO_{1,84}$.

Состав пара. В парах над промежуточным окислом тербия состава $TbO_{1,75}$ масс-спектрометрическим методом обнаружены газообразные молекулы TbO и TbO_2 [27]. Однако преобладающим компонентом пара промежуточных окислов тербия является кислород, в результате потери которого наблюдается переход к окислу состава Tb_2O_3 [113, 114].

Характеристики реакций. Значения энтальпий и свободных энергий образования промежуточных окислов тербия TbO_x заимствованы из работ [4, 10, 19, 114, 116] и приведены ниже:

| x | $-\Delta H_f^\circ, 298$ | $-\Delta G_f^\circ, 298$ |
|-------|--------------------------|--------------------------|
| 1,510 | 223 100 ± 900 | — |
| 1,709 | 227 600 ± 900 | 215 400 |
| 1,710 | 223 300 ± 1000 | 210 000 |
| 1,720 | — | 211 200 |
| 1,800 | 226 400 ± 1000 | 213 000 |
| 1,817 | 230 000 ± 900 | — |
| 1,840 | — | 213 800 |
| 1,975 | 131 000 ± 700 | — |

По данным работы [10], для $TbO_{1,709} \Delta S_f^\circ, 298 = -40,3 \pm 0,5$ кал/г ф. в. · град, а температурная зависимость свободной энергии образования описывается в интервале 298—1000 К уравнением

$$\Delta G_f^\circ, T = -228 300 - 6,24T \lg T + 58,7 \text{ кал/г-ф. в.}$$

Термодинамические функции окислов $TbO_{1,719}$ и $TbO_{1,812}$ определены в интервале 298—1000 К (табл. 30,31). Значения энтальпии $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ заимствованы из работы [10]. Величины энтропии рассчитаны из значений $S_T^\circ - S_{298}^\circ$, приведенных в работе [10], с учетом литературных величин S_{298}° , а приведенные потенциалы рассчитаны из величин энтальпии и энтропии.

Двуокись тербия (TbO_2). Молекулярный вес 190,923.

Структура. Двуокись тербия имеет гранецентрированную кубическую структуру типа CaF_2 с периодом решетки $a = 5,213 \pm 0,005$ Å [22].

Энтропия. Стандартная энтропия двуокиси тербия приведена в работе [82] и составляет $S_{298}^\circ = 19,8$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия образования двуокиси тербия определена в работе [116] и равна $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -232\,200 \pm 700$ кал/моль. Свободная энергия образования оценена в работе [82] — $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -217\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Моноксид тербия (TbO). Молекулярный вес 174,923.

Теплоемкость газообразной моноксид тербия при 298 К оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2120$ кал/моль [127].

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^{\circ} = 60,3$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Значение энергии диссоциации моноксид тербия, определенное при исследовании обменных реакций в газовой фазе в работе [11] — $D_0^{\circ} = 173\,800 \pm 1800$ кал/моль, удовлетворительно согласуется с результатами работ [27, 111] ($D_{298}^{\circ} = 175\,000$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразной моноксид тербия, рассчитанная на основании этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -22400$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. IX.15—IX.17). Энтальпия и приведенный потенциал газообразной моноксид тербия при высоких температурах оценены в работе [11]. Значения энтропии рассчитаны из этих величин.

ОКИСЛЫ ДИСПРОЗИЯ

Конденсированное состояние

Оксид диспрозия (Dy₂O₃). Молекулярный вес 372,998.

Структура. Оксид диспрозия имеет несколько модификаций [2, 4, 5, 10, 22].

Низкотемпературная кубическая С-форма Dy₂O₃ имеет структуру типа Mп₂O₃ с периодом решетки $a = 5,333 \pm 0,003$ Å. При температуре 1590 К происходит α — β-переход ($\Delta H_{tr} = 220 \pm 80$ кал/моль, $\Delta S_{tr} = 0,14$ кал/моль · град).

При 2423 К С-форма переходит в моноклинную В-форму Dy₂O₃ с параметрами решетки $a = 13,97 \pm 0,01$, $b = 3,519 \pm 0,003$, $c = 8,661 \pm 0,008$ Å, $\beta = 100^{\circ}$, а при 2473 К В-форма переходит в гексагональную Н-форму с параметрами решетки $a = 3,82$; $c = 6,115$ Å, $c/a = 1,601$ при 2523 К.

Значения температуры плавления полуторной оксид диспрозия, приведенные в работах [4, 22], удовлетворительно согласуются и в среднем составляют $T_m = 2630 \pm 50$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость Dy₂O₃ (С-тип) в интервале 10—350 К измерена в работе [117], при этом $C_{p,298} = 27,79 \pm 0,05$ кал/моль · град.

Высокотемпературная теплоемкость Dy₂O₃ (С-тип) в интервале 298—1800 К измерена в работе [61]. На основании этих данных в работе [10] рекомендованы уравнения:

от 298 до 1590 К

$$C_p = 30,96 + 1,50 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,79 \cdot 10^5 T^3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

и от 1590 до 1800 К

$$C_p = 34,41 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Значения теплоемкости, рассчитанные по этим уравнениям, приведены в табл. IX. 1.

Энтальпия. В работе [10] при использовании данных работы [61] получены уравнения температурной зависимости энтальпии Dy_2O_3 (С-тип) от 298 до 1590 К:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (30,96 \pm 0,43) (T - 298) + (4,99 \pm 0,98) \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2) + (2,79 \pm 0,85) (1/T - 1/298) \text{ кал/моль,}$$

от 1590 до 2000 К

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (34,4 \pm 0,28) (T - 298) - (3005 \pm 392) \text{ кал/моль,}$$

при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5040 \pm 16$ кал/моль.

Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 100 до 2000 К рассчитаны в работе [10], а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К — в работе [21].

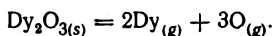
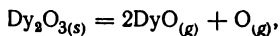
Энтропия. Стандартная энтропия Dy_2O_3 (С-тип) оценена в работе [2] на основании измерения низкотемпературной теплоемкости [117] с учетом магнитного вклада и составляет $S_{298}^\circ = 37,59$ кал/моль · град.

Значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К приведены в работе [21], а величины S_T° от 100 до 2000 К табулированы в работе [10] (при этом значение S_{298}° взято из [117]).

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований и термодинамических расчетов [11, 48, 49, 55] установлено, что пар над твердой полуторной окисью диспрозия состоит из молекул моноокси диспрозия и атомов диспрозия и кислорода. Отношение парциальных давлений $P_{DyO}/P_{Dy} = 12$ в интервале 2450 — 2650 К.

Парциальное давление моноокси диспрозия меняется от $8 \cdot 10^{-6}$ атм при 2400 К до $1 \cdot 10^{-4}$ атм при 2630 К [55].

Характеристики реакций. Испарение полуторной окиси диспрозия, согласно данным по составу паров и анализу твердой фазы [11, 48, 49, 55], происходит в соответствии с реакциями



Энтальпии этих реакций рассчитаны исходя из величин энтальпий образования твердой полуторной окиси газообразной моноокси диспрозия, энтальпии сублимации диспрозия и энергии диссоциации кислорода и составляют $\Delta H_{298}^\circ = 459\,600 \pm 3000$ кал/моль и $\Delta H_{298}^\circ = 763\,000 \pm 5\,000$ кал/моль соответственно.

Энтальпия образования Dy_2O_3 (С-тип), определенная в работе [118], $\Delta H_{f,298}^\circ = -445\,320 \pm 1100$ кал/моль удовлетворительно согласуется с данными работ [10, 11, 119].

Энтропия образования твердой Dy_2O_3 (С-тип) $\Delta S_{f,298}^\circ = -73,50 \pm \pm 0,51$ кал/моль · град; свободная энергия образования в интервале

100—2000 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -447\,610 - 8,65T \lg T + 97,5T \text{ кал/моль,}$$

а $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -424\,900 \pm 1100$ кал/моль [10].

Термодинамические функции полуторной окиси диспрозия рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования, табулированных в работе [2] в интервале 298—2473 К, и приведены в табл. IX.32.

Идеальный газ

Моноокись диспрозия (DyO). Молекулярный вес 178,499.

Теплоемкость газообразной моноокиси диспрозия при 298 К оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 212C$ кал/моль [127].

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^{\circ} = 60,1$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Значение энергии диссоциации газообразной моноокиси диспрозия, определенное в работе [11] — $D_0^{\circ} = 150\,400 \pm \pm 3500$ кал/моль, согласуется в пределах погрешности с данными работы [111]. При использовании литературных данных по величине D_0° и $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2120$ кал/моль для DyO_(г) получим $D_{298}^{\circ} = 151\,600$ кал/моль.

Энтальпия образования газообразной моноокиси, рассчитанная из величины энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -22\,600$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. IX.15—IX.17). Энтальпия и приведенный потенциал газообразной моноокиси диспрозия при высоких температурах оценены в работе [11]. Значения энтропии рассчитаны из этих величин.

ОКСИДЫ ГОЛЬМИЯ

Конденсированное состояние

Оксид гольмия (Ho₂O₃). Молекулярный вес 377,858.

Структура. Полуторная окись гольмия имеет кубическую структуру типа Mn₂O₃ (С-форма) с периодом решетки $a = 5,303 \pm 0,003$ Å [4,22].

Кроме того, указывается на существование высокотемпературной моноклинной В-формы ($a = 13,97 \pm 0,01$; $b = 3,519 \pm 0,003$; $c = 8,661 \pm \pm 0,008$ Å, $\beta = 100^{\circ}$, 0; $T_{tr}(C - B) = 2473$ К) и гексагональной Н-формы ($a = 3,80$, $c = 6,08$ Å, $c/a = 1,60$ при 2603 К, $T_{tr}(B - H) = 2513$ К) [4].

По данным, приведенным в работе [4], температура плавления полуторной окиси гольмия $T_m = 2650 \pm 30$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость Ho₂O₃ (С-тип) в интервале 10—350 К измерена в работе [117], при этом $C_{p,298} = 27,48 \pm \pm 0,05$ кал/моль · град.

Результаты измерений теплоемкости полуторной окиси гольмия в интервале 298—1800 К [120] и 298—1600 К [121] удовлетворительно согласуются между собой, а также с данными работы [10], представленными в виде уравнения температурной зависимости теплоемкости в интервале 298—1800 К

$$C_p = 27,95 + 3,32 \cdot 10^{-3}T - 1,00 \cdot 10^6 T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Значения теплоемкости, рассчитанные по этому уравнению, приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия полуторной окиси гольмия в интервале 298—1800 К описывается уравнением

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = (27,95 \pm 0,14) (T - 298) + (1,66 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2) + 1 \cdot 10^5 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль [10].}$$

Результаты работы [10] хорошо согласуются с данными [120, 121]. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5017 \pm 16$ кал/моль [10].

Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 50 до 1800 К табулированы в работе [10], а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К — в работе [21].

Энтропия. Стандартная энтропия Ho_2O_3 (С-тип) рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости и составляет $S_{298}^\circ = 37,8 \pm 0,1$ кал/моль · град [117].

Значения S_T° от 50 до 1800 К рассчитаны в работе [10], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 400 до 2000 К — в работе [21].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями и термодинамическими расчетами установлено, что пар над твердой полуторной окисью гольмия состоит из атомов гольмия, кислорода и молекул монооксида [11, 48, 49, 55]. Отношение парциальных давлений $P_{\text{HoO}}/P_{\text{Ho}} = 5$ в интервале 2200—2700 К.

В работе [37] при использовании данных [11] оценено давление пара монооксида гольмия, которое в интервале 2487—2690 К меняется от 5×10^{-6} атм до $1,2 \cdot 10^{-4}$ атм, что согласуется с данными работ [49, 55].

Характеристики реакций. Из данных по исследованию испарения [1, 48, 49, 55] следует, что полуторная окись гольмия испаряется в соответствии с реакциями



Энтальпии этих реакций рассчитаны из значений энтальпий образования твердой полуторной окиси, газообразной монооксида гольмия, энтальпии сублимации гольмия и энергии диссоциации кислорода. Для первой реакции $\Delta H_{298}^\circ = 461\,000$ кал/моль, для второй $\Delta H_{298}^\circ = 768\,400$ кал/моль.

Энтальпия образования Ho_2O_3 (С-тип) определена калориметрическим методом в работе [122] — $\Delta H_{f,298}^\circ = -449\,550 \pm 1150$ кал/моль. Эта величина совпадает с величиной, полученной при исследовании испарения [11]. Энтропия образования $\Delta S_{f,298}^\circ = -71,90 \pm 0,55$ кал/моль · град; а свободная энергия образования в интервале 100—1800 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -449\,960 - 6,33T \lg T + 89,0T \text{ кал/моль,}$$

причем $\Delta G_{f,298}^\circ = -428\,100 \pm 1150$ кал/моль [10].

Термодинамические функции твердой полуторной окиси гольмия рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования, табулированных в работе [2] в интервале 298—2513 К, и приведены в табл. IX.33.

Идеальный газ

Моноокись гольмия (HoO). Молекулярный вес 180,929.

Теплоемкость газообразной монооксида гольмия при 298 К оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2120$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^{\circ} = 59,9$ кал/моль град.

Характеристики реакций. Средняя величина энергии диссоциации монооксида гольмия, определенная в работе [11] из данных по скорости испарения и при исследовании обменных реакций в газовой фазе, составляет $D_0^{\circ} = 152\,700 \pm 2500$ кал/моль и в пределах погрешности согласуется с величиной, приведенной в работе [111] ($D_{298}^{\circ} = 153\,700$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразной монооксида гольмия, рассчитанная из величины энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -24\,100$ кал/моль.

Термодинамические функции. Энтальпия и приведенный потенциал газообразной монооксида гольмия при высоких температурах оценены в работе [11]. Значения этих величин и рассчитанной из них энтропии приведены в табл. IX.15—IX.17.

ОКИСЛЫ ЭРБИЯ

Конденсированное состояние

Оксид эрбия (Er_2O_3). Молекулярный вес 382, 518.

Структура. Полуторная окись эрбия (С-форма) имеет кубическую структуру типа Mn_2O_3 с периодом решетки $a = 5,273 \pm 0,02$ Å [4,22].

Кроме того, в работе [4] приведены сведения о существовании высокотемпературной В-формы ($a = 13,87 \pm 0,01$; $b = 3,470 \pm 0,003$; $c = 8,555 \pm 0,008$ Å; $\beta = 100^{\circ}$, 17), а также гексагональной Н-формы ($a = 3,78$; $c = 6,05$ Å; $c/a = 1,60$ при 2573 К; $T_{tr}(\text{C} - \text{H}) = 2553$ К).

Величины температуры плавления полуторной окиси эрбия, приведенные в работе [4], удовлетворительно согласуются между собой и в среднем $T_m = 2650 \pm 30$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость окисла эрбия Er_2O_3 (С-тип) в интервале 10—350 К измерена в работе [117], при этом $C_{p,298} = 25,93 \pm 0,05$ кал/моль град.

Результаты измерения теплоемкости полуторной окиси эрбия в интервале 298—1800 К [120] и 298—1600 К [123] удовлетворительно согласуются с данными [10], рассчитанными для температур 298—2000 К:

$$C_p = 28,88 + 2,58 \cdot 10^{-3} T - 3,40 \cdot 10^6 \cdot 10^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Значения теплоемкости, найденные по этому уравнению, приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия Er_2O_3 (С-тип) в интервале 298—2000 К описывается уравнением [10]

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (28,880 \pm 0,089) (T - 298) + (1,29 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \times \\ \times (T^3 - 298^2) + 3,40 \cdot 10^6 (1/T - 1/298) \text{ кал/моль,}$$

что хорошо согласуется с данными работ [120, 123] Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 4790 \pm 15$ кал/моль [10].

Значения $H_T - H_0^{\circ}$ от 50 до 2000 К рассчитаны в работе [10], а $H_T - H_{298}^{\circ}$ от 400 до 2000 К — в работе [21].

Энтропия. Абсолютная энтропия полуторной окиси эрбия (С-тип)

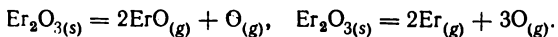
при 298 К оценена в работе [2] из данных по низкотемпературной теплоемкости [117] с учетом магнитного вклада и составляет $S_{298}^{\circ} = 37,17$ кал/моль · град.

Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 400 до 2000 К приведены в работе [21], а S_T° от 50 до 2000 К — в работе [10] (при этом значение S_{298}° взято из [117]).

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями и термодинамическими расчетами [11, 48, 49, 55] установлено, что пар над твердой полоторной окисью эрбия состоит из атомов эрбия, кислорода и молекул моноокси. Отношение парциальных давлений $P_{ErO}/P_{Er} = 6$ в интервале 2000 — 2600 К.

В работе [37], по данным [11], оценено, что давление пара моноокси эрбия в интервале 2492—2687 К меняется от $3,3 \cdot 10^{-6}$ до $9,3 \cdot 10^{-6}$ атм, что согласуется с данными [49, 55].

Характеристики реакций. Из данных по исследованию испарения [11, 48, 49, 55] следует, что полоторная окись эрбия испаряется в соответствии с реакциями



Энтальпии этих реакций рассчитаны из значений энтальпий образования полоторной окиси [124], газообразной моноокси эрбия, энтальпии сублимизации эрбия [3] и энергии диссоциации кислорода [3]. Для первой реакции получена величина $\Delta H_{298}^{\circ} = 479\,000$ кал, а для второй — $\Delta H_{298}^{\circ} = 784\,000$ кал.

Энтальпия образования Er_2O_3 (С-тип) определена калориметрическим методом в работе [124] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -453\,590 \pm 450$ кал/моль, что согласуется с величиной, полученной при исследовании испарения [11]. Энтропия образования полоторной окиси эрбия равна $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -71,86 \pm \pm 0,44$ кал/моль град, а свободная энергия образования в интервале 100—1900 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -453\,800 - 5,14T \lg T + 86,7T \text{ кал/моль,}$$

причем

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -432\,160 \pm 470 \text{ кал/моль [10].}$$

Термодинамические функции твердой полоторной окиси эрбия рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования, табулированных в работе [2] в интервале 298—2553 К, и приведены в табл. IX.34.

Идеальный газ

Моноокись эрбия (ErO). Молекулярный вес 183,259.

Теплоемкость газообразной моноокси эрбия при 298 К оценка в работе [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2120$ кал/моль [127].

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^{\circ} = 59,5$ кал/моль град.

Характеристики реакций. Величина энергии диссоциации газообразной моноокси эрбия определена в работе [11] по данным измерения скорости испарения $D_1 = 151\,600 \pm 800$ кал/моль ($D_{298} = 152\,600$ кал/моль) и в пределах погрешности согласуется с данными [111].

Энтальпия образования газообразной моноокси, рассчитанная из величины энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -17\,200$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. IX.15—IX.17). Энтальпия и приведенный потенциал газообразной моноокси эрбия при высоких температурах рассчитаны в работе [11]. Значения энтропии определены из этих величин.

ОКИСЛЫ ТУЛИЯ

Конденсированное состояние

Оксид тулия (Tm_2O_3). Молекулярный вес 385,867.

Структура. Полупрозрачная окись тулия (С-форма) имеет кубическую структуру типа M_2O_3 с периодом решетки $a = 5,244 \pm 0,003$ Å [4]. При $T_{tr} = 1680$ К происходит $\alpha - \beta$ -переход ($\Delta H_{tr} = 310$ кал/моль, $\Delta S_{tr} = 0,18$ кал/моль · град [2, 4, 21]). Кроме того, в работе [4] указывается на существование моноклинной В-формы ($a = 13,81 \pm 0,01$, $b = 3,447 \pm 0,003$, $c = 8,505 \pm 0,008$ Å, $\beta = 100^\circ$, 20) и гексагональной Н-формы.

По данным, приведенным в работах [4,39], $T_m = 2640 \pm 30$ К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость Tm_2O_3 (С-тип) измерена в температурном интервале 6—350 К в работе [125], при этом $C_{p,298} = 27,17 \pm 0,05$ кал/моль · град.

Результаты измерения теплоемкости в интервале 298—1606 К [107] и 298—1800 К [120] удовлетворительно согласуются с величинами, рассчитанными в работе [10] по уравнениям для температур 298—1690 К

$$C_p = 31,07 + 0,79 \cdot 10^{-3}T - 3,67 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а от 1680 до 1800 К $C_p = 31,94$ кал/моль · град.

Значения теплоемкости, рассчитанные по этому уравнению, приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия Tm_2O_3 (С-тип) описывается уравнениями [10] в интервале 298—1680 К

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (31,07 \pm 0,58)(T - 298) + (0,396 \pm 0,222) \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) + (3,67 \pm 0,83) \cdot 10^5(1/T - 1/298) \text{ кал/моль},$$

от 1680 до 1900 К

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (31,94 \pm 1,54) \cdot (T - 298) - (860 \pm 220) \text{ кал/моль}.$$

что хорошо согласуется с данными [107, 120].

Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 1900 К табулированы в работах [10, 21].

Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 4990 \pm 10$ кал/моль [127].

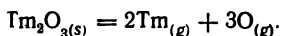
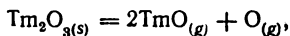
Энтропия. Стандартная энтропия Tm_2O_3 (С-тип) оценена в работе [2] из данных по низкотемпературной теплоемкости [125] с учетом магнитного вклада — $S_{298}^{\circ} = 35,67$ кал/моль · град.

Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К табулированы в работах [10, 21].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями и термодинамическими расчетами [11, 49] установлено, что пар над твердой полупрозрачной окисью тулия состоит из атомов тулия, кислорода и молекул моноокси. Отношение парциальных давлений $P_{TmO}/P_{Tm} = 1,2$ в интервале 2000—2500 К.

В работе [37] на основании данных [11] установлено, что парциальное давление монооксида тулия в интервале 2450—2641 К меняется от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ атм. Парциальное давление тулия при 2300 К составляет 1×10^{-6} атм [49].

Характеристики реакций. Из данных по исследованию испарения [11, 49] следует, что полуторная окись тулия испаряется в соответствии с реакциями



Энтальпии этих реакций рассчитаны при использовании значений энтальпий образования твердой полуторной окиси [126], газообразной монооксида, энтальпии сублимации тулия [39] и энергии диссоциации кислорода [3]. Для первой реакции получена величина $\Delta H_{298}^{\circ} = 468\,000$ кал, а для второй $\Delta H_{298}^{\circ} = 748\,400$ кал.

Энтальпия образования Tm_2O_3 (С-тип) определена калориметрическим методом в работе [126] и составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -451\,400 \pm 1400$ кал/моль

Энтродия образования полуторной окиси тулия равна $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -72,4 \pm 1,0$ кал/моль град, а свободная энергия образования в интервале 293—1900 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = -452\,300 - 9,40T \lg T + 99,0T \text{ кал/моль.}$$

причем $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -429\,800 \pm 1400$ кал/моль.

Термодинамические функции твердой полуторной окиси тулия рассчитаны, исходя из данных по энтальпии и свободной энергии образования, табулированных в работе [2] в интервале 298—2553 К, и приведены в табл. IX.35.

Идеальный газ

Моноокись тулия (TmO). Молекулярный вес 184,934.

Теплоемкость газообразной монооксида тулия при 298 К оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2120$ кал/моль [127].

Энтродия. Стандартная энтродия, по оценке [127], составляет $S_{298}^{\circ} = 59,1$ кал/моль град.

Характеристики реакций. Величина энергии диссоциации газообразной монооксида тулия определена в работе [11] по данным измерения скорости испарения $D_0^{\circ} = 139\,200 \pm 700$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 140\,200$ кал/моль), что в пределах погрешности согласуется с данными [111].

Энтальпия образования газообразной монооксида, рассчитанная из величины энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -21\,500$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. IX.15—IX.17). Энтальпия и приведенный потенциал газообразной монооксида тулия при высоких температурах заимствованы из работы [11].

Значения энтродии рассчитаны из этих величин.

ОКИСЛЫ ИТТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Оксид иттербия (YbO). Молекулярный вес 189,039.

Структура. Моноксид иттербия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 4,86 \text{ \AA}$ [23, 90].

Характеристики реакций. В работе [90] оценены энергия кристаллической решетки монооксида иттербия — 13 000 кал/моль и свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 8000 \text{ кал/моль}$.

Оксид иттербия (Yb_2O_3). Молекулярный вес 394,078.

Структура. Полуторная оксид иттербия имеет кубическую структуру типа Mn_2O_3 (С-тип) с периодом решетки $5,220 \pm 0,004 \text{ \AA}$ [4,23]. При $T_{tr} = 1365 \text{ К}$ происходит $\alpha - \beta$ -переход ($\Delta H_{tr} = 150 \text{ кал/моль}$, $\Delta S_{tr} = 0,11 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [2,21]).

Кроме того, в работах [4,28] указывается на существование моноклинной В-формы ($a = 13,73 \pm 0,01$; $b = 3,425 \pm 0,003$; $c = 8,452 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ, 17$) и гексагональной Н-формы ($T_{tr(C-H)} = 2653 \text{ К}$).

Значение температуры плавления полуторной окиси иттербия приведено в работах [4, 23, 39], и в среднем составляет $T_m = 2670 \pm 70 \text{ К}$.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость Yb_2O_3 (С-тип) измерена в температурном интервале 10—350 К [91] при этом $C_{p,298} = 27,57 \pm 0,03 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Результаты измерений теплоемкости Yb_2O_3 (С-тип) в интервале 298—1587 К [107] и 298—1800 К [120] удовлетворительно согласуются с величинами, рассчитанными в работе [10] для температурного интервала 298—1365 К по уравнению

$$C_p = 31,99 - 4,13 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а при 1365—1800 К

$$C_p = 32,12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Значения теплоемкости приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия Yb_2O_3 (С-тип) описывается уравнениями [10]:
от 298 до 1365 К

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (31,99 \pm 0,10) \cdot (T - 298) + (4,13 \pm 0,32) \cdot 10^5 \times \\ \times (1/T - 1/298) \text{ кал/моль},$$

в интервале 1365—1800 К

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (32,12 \pm 0,26) \cdot (T - 298) + (1107 \pm 323) \text{ кал/моль},$$

что хорошо согласуется с данными [107, 120]. Значение $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 4690 \pm 14 \text{ кал/моль}$ [10]. Величины $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ от 50 до 2000 К табулированы в работе [10], а $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 400 до 2000 К — в работе [21].

Энтропия. Абсолютная энтропия Yb_2O_3 (С-тип) при 298 К оценена в работе [2] из данных по низкотемпературной теплоемкости [91] с учетом магнитного вклада — $S_{298}^{\circ} = 33,77 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

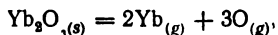
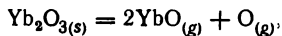
Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 400 до 2000 К приведены в [21], а S_T° от 50 до 2000 К — в работе [10] (при этом S_{298}° взято из [91]).

Состав пара. Масс-спектрометрическими опытами и термодинамиче-

скими расчетами установлено, что пар над твердой полуторной окисью иттербия состоит преимущественно из атомов иттербия и кислорода. Содержание молекул монооксида не превышает 1—2%, а отношение парциальных давлений $P_{\text{YbO}}/P_{\text{Yb}} < 0,02$ [11, 48] в интервале 2000 — 2500 К.

В работе [37], по данным [11], оценено, что давление пара монооксида иттербия в интервале 2371—2626 К меняется от $1,7 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ атм. Давление пара иттербия при 2300 К составляет $1 \cdot 10^{-6}$ атм [49, 55].

Характеристики реакций. Из данных по исследованию испарения [11, 48, 49, 55] следует, что полуторная окись иттербия испаряется в соответствии с реакциями



причем доля первой реакции незначительна.

Энтальпии этих реакций рассчитаны при использовании значений энтальпий образования полуторной окиси иттербия [127], средней величины энтальпии образования газообразной монооксида [11, 39], энтальпии сублимации иттербия и энергии диссоциации кислорода [3]. Для первой реакции получена величина $\Delta H_{298}^\circ = 480\,000 \pm 35\,000$ кал, для второй — $\Delta H_{298}^\circ = 685\,000$ кал. Последняя величина удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [55].

Энтальпия образования Yb_2O_3 (С-тип) определена калориметрическим методом в работе [127] и составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -433\,680 \pm$ кал/моль. Энтропия образования полуторной окиси иттербия равна $\Delta S_{f,298}^\circ = -70,32 \pm 0,30$ кал/моль · град, а свободная энергия образования в интервале 100—1300 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -434\,130 - 6,21T \lg T + 87,2T \text{ кал/моль},$$

причем $\Delta G_{f,298}^\circ = -412\,710 \pm 540$ кал/моль [10].

Термодинамические функции твердой полуторной окиси иттербия рассчитаны, исходя из данных по энтальпии и свободной энергии образования табулированных в работе [2] в интервале 298—2683 К, и приведены в табл. IX.36.

Идеальный газ

Моноокись иттербия (YbO). Молекулярный вес 189,039.

Теплоемкость газообразной монооксида иттербия при 298 К оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,6$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2120$ кал/моль [127].

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^\circ = 58,6$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Величина энергии диссоциации газообразной монооксида иттербия определена по данным измерения скорости испарения и составляет $D_0^\circ = 88\,400 \pm 4600$ кал/моль ($D_{298}^\circ = 89\,400$ кал/моль) [11]. Кроме того, величина энергии диссоциации оценена в работе [39], исходя из общей закономерности изменения энергетических характеристик химической связи в редкоземельных металлах и их соединениях — $D_0^\circ = 115\,000 \pm 12\,000$ кал/моль ($D_{298}^\circ =$

= 116 000 кал/моль). Рекомендуемое значение энергии диссоциации монооксида иттербия $D_{298}^{\circ} = 103\,000 \pm 17\,500$ кал/моль.

Энтальпия образования газообразной монооксида, рассчитанная из величин энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 7000 \pm 17\,500$ кал/моль.

Термодинамические функции. Энтальпия и приведенный потенциал газообразной монооксида иттербия при высоких температурах заимствованы из работы [11]. Значения этих величин и энтропии, рассчитанной из них приведены в табл. IX.15—IX.17.

ОКИСЛЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Оксид лютеция (Lu_2O_3). Молекулярный вес 397,932.

Структура. Полуторная окись лютеция (С-тип) имеет кубическую структуру типа Mn_2O_3 с периодом решетки $a = 5,195 \pm 0,003$ Å [4].

Кроме того, в работах [4,39] указывается на существование моноклинной, В-формы ($a = 13,70 \pm 0,01$; $b = 3,410 \pm 0,003$; $c = 8,425 \pm 0,08$ Å, $\beta = 100^{\circ}, 22$).

Температура плавления полуторной окиси лютеция, по данным работы [5], не ниже 2773 К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость Lu_2O_3 (С-тип) измерена в температурном интервале 5—350 К [125], при этом $C_{p,298} = 22,72$ кал/моль · град.

Результаты измерений теплоемкости Lu_2O_3 (С-тип) в интервале 298—1602 К [45] и 298—1800 К [61] удовлетворительно согласуются с величинами, рассчитанными в работе [10] для температурного интервала 298—1800 К по уравнению

$$C_p = 30,04 + 1,28 \cdot 10^{-3}T - 6,85 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Значения теплоемкости, заимствованные из работы [10], приведены в табл. IX.1.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия Lu_2O_3 (С-тип) в интервале 298—2000 К описывается уравнением [10]

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = (30,04 \pm 0,89)(T - 298) + (0,644 \pm 0,319) \times \\ \times 10^{-3}(T^2 - 298^2) + (6,85 \pm 1,38) \cdot 10^6(1/T - 1/298) \text{ кал/моль.}$$

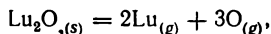
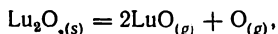
Величины $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ в интервале 298—2000 К табулированы в работах [10, 21]. Значение $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 4192 \pm 10$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия Lu_2O_3 (С-тип) определена из результатов по измерению низкотемпературной теплоемкости и составляет $S_{298}^{\circ} = 26,25 \pm 0,05$ кал/моль · град [125]. Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К табулированы в работах [10, 21].

Состав пара. Масс-спектрометрическими опытами и термодинамическими расчетами [11, 27, 48, 49] установлено, что пар над твердой полуторной окисью лютеция состоит из атомов лютеция, кислорода и молекул монооксида. Отношение парциальных давлений $P_{\text{LuO}}/P_{\text{Lu}} = 20 \pm 10$ [11, 27] в интервале 2200—2700 К.

В [37] на основании результатов работы [11] оценено парциальное давление монооксида лютетия, которое в интервале 2615—2700 К меняется согласно с [49], от $4,2 \cdot 10^{-6}$ до $1,6 \cdot 10^{-5}$ атм.

Характеристики реакций. Из результатов по исследованию испарения [11, 27, 48, 49] следует, что полуторная окись лютетия испаряется в соответствии с реакциями



причем первая реакция преобладает.

Энтальпии этих реакций рассчитаны из значений энтальпий образования твердой полуторной окиси [128], газообразной монооксида лютетия, энтальпии сублимации лютетия и энергии диссоциации кислорода [3]. Для первой реакции получена величина $\Delta H_{298}^\circ = 497\,100$ кал, совпадающая с экспериментальными данными [11, 27], а для второй — $\Delta H_{298}^\circ = 832\,100$ кал.

Энтальпия образования Lu_2O_3 (С-тип) определена калориметрическим методом в работе [128] и составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -448\,900 \pm 1800$ кал/моль. Энтропия образования

$$\Delta S_{f,298}^\circ = -71,9 \pm 1,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а свободная энергия образования в интервале 298—1900 К описывается уравнением

$$\Delta G_{f,T}^\circ = -449\,800 - 7,47T \lg T + 93,8T \text{ кал/моль},$$

причем $\Delta G_{f,298}^\circ = -427\,500 \pm 1800$ кал/моль [10].

Термодинамические функции полуторной окиси лютетия рассчитаны, исходя из данных по энтальпии и свободной энергии образования, табулированных в работе [2] интервале 298—2773 К, и приведены в табл. IX.37.

Идеальный газ

Моноокись лютетия LuO . Молекулярный вес 190,966.

Теплоемкость газообразной монооксида лютетия при 298 К оценена в работе [127] — $C_{p,298} = 7,55 \pm 0,02$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2120 \pm 20$ кал/моль [127].

Энтропия. Стандартная энтропия, по оценке [127], составляет $S_{298}^\circ = 57,83 \pm 0,05$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Значения энергии диссоциации газообразной монооксида лютетия, полученные из результатов исследований скорости испарения и обменных реакций в газовой фазе [11, 27, 111], удовлетворительно согласуются между собой и составляют в среднем $D_0^\circ = 166\,500 \pm 2700$ кал/моль ($D_{298}^\circ = 167\,500$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразной монооксида лютетия, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -5700$ кал/моль.

Термодинамические функции. Значения энтальпии и приведенного потенциала газообразной монооксида лютетия при высоких температурах заимствованы из работы [11]. Значения энтропии рассчитаны из этих величин и приведены в табл. IX.15—IX.17.

КИСЛОРОД

Идеальный газ

Атомарный кислород (O). Атомный вес 15,9994.

Теплоемкость. По данным, приведенным в работе [19], $C_{p,298} = 5,2373$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1607$ кал/г-атом [129]. Значения $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ от 298 до 20 000 К рассчитаны в работе [130], а $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 3000 К — в работе [129].

Энтропия. Величина $S_{298}^{\circ} = 38,4686$ кал/г-атом · град [19, 129]. Значения S_T° от 298 до 2000 К табулированы в справочнике [130], от 298 до 3000 К — в справочнике [129].

Характеристики реакций. Энтальпия образования атомарного кислорода из молекулярного кислорода $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 59\,553$ кал/г-атом [3], свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 55\,387$ кал/г-атом [129].

Термодинамические функции. Значения термодинамических функций атомарного кислорода до 3000 К заимствованы из справочника [129] и приведены в табл. IX.38.

Молекулярный кислород (O₂). Молекулярный вес 31,9988.

Теплоемкость. Величина $C_{p,298}^{\circ} = 7,0215$ кал/моль · град [3, 19]. Значения теплоемкости от 298 до 3000 К приведены в работе [129].

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2075$ кал/моль [3, 129, 130]. Значения $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ от 298 до 20 000 К табулированы в справочнике [130], а $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 3000 К — в справочнике [129].

Энтропия. Величина $S_{298}^{\circ} = 49,0065$ кал/моль · град [19, 130]. Значения S_T° от 298 до 2000 К табулированы в справочнике [130], а от 298 до 3000 К — в справочнике [129].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации молекулярного кислорода $D_{298}^{\circ} = 119\,106$ кал/моль [3].

Термодинамические функции. Значения термодинамических функций молекулярного кислорода до 3000 К заимствованы из справочника [129] и представлены в табл. IX.39.

Озон (O₃). Молекулярный вес 47,9982.

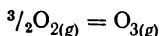
Теплоемкость. Величина $C_{p,298}^{\circ} = 9,378$ кал/моль · град заимствована из справочников [3, 19].

Энтальпия. Значения энтальпии $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К табулированы в работе [3].

Энтропия. Стандартная энтропия озона равна $S_{298}^{\circ} = 57,082$ кал/моль · град [19].

Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К рассчитаны в работе [3].

Характеристики реакций. Энтальпия образования озона из молекулярного кислорода по реакции



составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 34\,200 \pm 400$ кал/моль [3].

На основании этой величины и энергии диссоциации кислорода рас-

Таблица IX.1. Теплоемкость окислов редкоземельных металлов

| T | C _p , кал/моль · град | | | | | | | | |
|------|---|--|--|---|---|------------------|---|---------------------|--------------------------------|
| | Sc ₂ O ₃ С-тип | Y ₂ O ₃ С-тип | Y ₂ O ₃ В-тип | La ₂ O ₃ А-тип | Ce ₂ O ₃ А-тип | CeO ₂ | Pt ₂ O ₃ А-тип | PtO _{1,83} | Nd ₂ O ₃ |
| 298 | 22,51 | 24,50 | — | 25,78 | 27,10 | 14,73 | 28,06 | 15,47 | 26,60 |
| 400 | 25,56 | 27,02 | — | 27,91 | 28,37 | 16,20 | 30,00 | 16,95 | 28,72 |
| 500 | 27,08 | 28,23 | — | 29,04 | 29,64 | 16,97 | 31,19 | 18,14 | 30,09 |
| 600 | 28,02 | 28,96 | — | 29,81 | 30,90 | 17,48 | 32,11 | 19,21 | 31,15 |
| 700 | 28,68 | 29,47 | — | 30,39 | 32,17 | 17,87 | 32,91 | 20,24 | 32,07 |
| 800 | 29,20 | 29,87 | — | 30,89 | 33,43 | 18,19 | 33,63 | 20,79 | 32,92 |
| 900 | 29,63 | 30,19 | — | 31,34 | 34,70 | 18,48 | 34,31 | 21,28 | 33,72 |
| 1000 | 30,01 | 30,47 | — | 31,74 | 35,96 | 18,74 | 34,97 | 22,51 | 34,50 |
| 1100 | 30,36 | 30,72 | — | 32,13 | 37,23 | 18,99 | 35,61 | 23,73 | 35,26 |
| 1200 | 30,68 | 30,95 | — | 32,50 | 38,49 | 19,23 | 36,24 | 24,96 | 36,01 |
| 1300 | 30,99 | 31,17 | — | 32,87 | — | 19,46 | 36,86 | — | 36,75 |
| 1400 | 31,28 | — | 31,48 ¹ | 33,23 | — | 19,68 | 37,48 | — | 37,20 ² |
| 1500 | 31,6 | — | 31,48 | 33,57 | — | 19,90 | 38,09 | — | 37,20 |
| 1600 | 31,8 | — | 31,48 | 33,92 | — | 20,12 | 38,70 | — | 37,20 |
| 1700 | 32,1 | — | 31,48 | 34,25 | — | 20,34 | — | — | 37,20 |
| 1800 | 32,4 | — | 31,48 | 34,60 | — | 20,55 | 39,3 | — | 37,20 |
| 1900 | 32,7 | — | 31,48 | — | — | 20,76 | — | — | — |
| 2000 | 32,9 | — | 31,48 | — | — | 20,97 | 39,9 | — | — |

Продолжение таблицы IX.1.

| T | C _p , кал/моль · град | | | | | | | | |
|------|---|---|-------|--------------------------------|---|---|---|---|---|
| | Sm ₂ O ₃ В-тип | Sm ₂ O ₃ С-тип | EuO | Eu ₂ O ₃ | Eu ₂ O ₃ В-тип | Eu ₂ O ₃ С-тип | Gd ₂ O ₃ В-тип | Gd ₂ O ₃ С-тип | Tb ₂ O ₃ С-тип |
| 298 | 27,37 | 26,86 | 11,65 | 45,47 | 28,46 | 29,57 | 25,51 | 25,22 | 29,35 |
| 400 | 29,84 | 30,17 | 12,00 | 46,11 | 30,91 | 31,78 | 27,14 | 27,47 | 29,62 |
| 500 | 31,35 | 31,81 | 12,18 | 46,73 | 32,21 | 32,96 | 28,06 | 28,56 | 30,51 |
| 600 | 32,39 | 32,85 | 12,30 | 47,35 | 33,09 | 33,75 | 28,72 | 29,30 | 31,26 |
| 700 | 33,21 | 33,59 | 12,43 | 47,98 | 33,77 | 34,37 | 29,25 | 29,87 | 31,94 |
| 800 | 33,92 | 34,17 | 12,55 | 48,60 | 34,35 | 34,89 | 29,72 | 30,35 | 32,59 |
| 900 | 34,55 | 34,67 | 12,71 | 49,23 | 34,99 | 35,36 | 30,15 | 30,77 | 33,21 |
| 1000 | 35,15 | 35,10 | 12,89 | 49,85 | 35,37 | 35,70 | 30,56 | 31,16 | 33,82 |
| 1100 | 35,72 | 35,50 | 13,06 | 50,47 | 35,74 | 36,20 | 30,95 | 31,53 | 34,43 |
| 1200 | 36,00 ³ | 35,88 | 13,23 | 51,10 | 36,12 | 36,59 | 31,33 | 31,89 | 35,02 |
| 1300 | 36,90 | — | 13,40 | 51,72 | 36,50 | 36,97 | 31,70 | 32,23 | 35,62 |
| 1400 | 36,90 | — | 13,58 | 52,35 | 36,87 | 37,34 | 32,07 | 32,57 | 36,21 |
| 1500 | 36,90 | — | 13,75 | 52,97 | 37,25 | — | 32,43 | 32,90 | 36,80 |
| 1600 | 36,90 | — | 13,93 | 53,59 | 37,63 | — | 32,79 | — | 37,39 |
| 1700 | 36,90 | — | 14,09 | 54,22 | 38,00 | — | 33,15 | — | 37,98 |
| 1800 | 36,90 | — | — | 54,84 | 38,38 | — | 33,50 | — | 38,56 |
| 1900 | 36,90 | — | — | 55,17 | — | — | 33,86 | — | — |
| 2000 | 36,90 | — | — | 55,79 | — | — | 34,21 | — | — |

¹ с 10300 К; ² с 1395 К; ³ 1195 К.

| T | C_p , кал/моль·град | | | | | | | |
|------|-----------------------|----------------------|---|---|---|---|---|---|
| | TbO _{1,719} | TbO _{1,812} | Dy ₂ O ₃ С-тип | Ho ₂ O ₃ С-тип | Er ₂ O ₃ С-тип | Tm ₂ O ₃ С-тип | Yb ₂ O ₃ С-тип | Lu ₂ O ₃ С-тип |
| 298 | 14,38 | 13,93 | 27,79 | 27,48 | 25,93 | 27,17 | 27,57 | 22,72 |
| 400 | 15,25 | 15,57 | 29,46 | 28,65 | 27,79 | 29,09 | 29,41 | 26,27 |
| 500 | 15,96 | 16,47 | 30,22 | 29,21 | 28,81 | 29,99 | 30,34 | 27,94 |
| 600 | 16,61 | 17,10 | 30,73 | 29,66 | 29,49 | 30,52 | 30,85 | 28,91 |
| 700 | 7,24 | 17,60 | 31,13 | 30,07 | 29,99 | 30,87 | 31,15 | 29,54 |
| 800 | 7,85 | 18,02 | 31,49 | 30,45 | 30,42 | 31,13 | 31,35 | 30,00 |
| 900 | 8,45 | 18,41 | 31,83 | 30,81 | 30,79 | 31,33 | 31,48 | 30,35 |
| 1000 | 19,05 | 18,77 | 32,18 | 31,17 | 31,12 | 31,49 | 31,58 | 30,64 |
| 1100 | — | — | 32,55 | 31,52 | 31,44 | 31,64 | 31,65 | 30,89 |
| 1200 | — | — | 32,93 | 31,87 | 31,74 | 31,76 | 31,71 | 31,11 |
| 1300 | — | — | 33,33 | 32,21 | 32,04 | 31,88 | 31,75 | 31,31 |
| 1400 | — | — | 33,76 | 32,55 | 32,32 | 31,99 | 32,12 | 31,50 |
| 1500 | — | — | 34,21 | 32,89 | 32,60 | 32,09 | 32,12 | 31,67 |
| 1600 | — | — | 34,41 | 33,23 | 32,88 | 32,19 | 32,12 | 31,83 |
| 1700 | — | — | 34,41 | 33,60 | 33,15 | 31,94 | 32,12 | 31,99 |
| 1800 | — | — | 34,41 | 33,90 | 33,42 | 31,94 | 32,12 | 32,15 |
| 1900 | — | — | — | — | 33,69 | — | 32,12 | 32,30 |
| 2000 | — | — | — | — | 33,96 | — | 32,12 | 32,45 |

Таблица IX.2. Термодинамические функции твердой полуротной окиси скандия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 18,368 | 18,368 | 1600 | 38 138 | 65,642 | 41,805 |
| 400 | 2422 | 23,353 | 19,298 | 1700 | 41 269 | 67,522 | 43,246 |
| 500 | 5030 | 31,158 | 21,098 | 1800 | 44 403 | 69,302 | 44,633 |
| 600 | 7772 | 36,142 | 23,183 | 1900 | 47 537 | 70,996 | 45,977 |
| 700 | 10 612 | 40,511 | 25,351 | 2000 | 50 653 | 72,586 | 47,260 |
| 800 | 13 519 | 43,961 | 27,513 | 2100 | 53 922 | 74,193 | 48,516 |
| 900 | 16 493 | 47,872 | 29,546 | 2200 | 57 193 | 76,030 | 49,706 |
| 1000 | 19 511 | 51,047 | 31,536 | 2300 | 60 481 | 77,138 | 50,842 |
| 1100 | 22 568 | 53,960 | 33,444 | 2400 | 63 782 | 78,580 | 51,966 |
| 1200 | 25 637 | 56,680 | 35,316 | 2500 | 67 097 | 79,840 | 53,001 |
| 1300 | 28 751 | 59,123 | 37,006 | 2600 | 70 414 | 81,148 | 54,066 |
| 1400 | 31 875 | 61,457 | 38,689 | 2700 | 73 745 | 82,359 | 55,047 |
| 1500 | 35 013 | 63,610 | 40,268 | 2773 | 76 185 | 83,215 | 55,741 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3335$.

Таблица IX.3. Приведенный потенциал — $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ газообразных субокислов скандия, иттрия, лантана и неодима

| Соединение | 1700 К | 1900 К | 2100 К | 2300 К | 2500 К |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Sc ₂ O | 73,9 | 75,3 | 76,6 | 77,7 | 78,7 |
| Y ₂ O | 78,8 | 80,2 | 81,5 | 82,7 | 83,8 |
| La ₂ O | 86,1 | 87,7 | 89,2 | 90,6 | 91,9 |
| Y ₂ O ₂ | 87,5 | 89,3 | 91,0 | 92,6 | 94,1 |
| La ₂ O ₂ | 90,8 | 92,6 | 94,3 | 95,9 | 97,4 |
| NdO ₂ | 80,86 | 82,27 | 83,55 | 84,73 | — |

Таблица IX.4. Термодинамические функции газообразной ScO

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 53,65 | 53,65 | 1500 | 10 145 | 67,00 | 60,24 |
| 400 | 770 | 55,87 | 53,35 | 1600 | 11 025 | 67,59 | 60,70 |
| 500 | 1570 | 57,75 | 54,61 | 1700 | 11 910 | 68,11 | 61,10 |
| 600 | 2370 | 53,13 | 55,18 | 1800 | 12 790 | 68,63 | 61,52 |
| 700 | 3210 | 60,45 | 55,86 | 1900 | 13 680 | 69,10 | 61,90 |
| 800 | 4055 | 61,55 | 56,48 | 2000 | 14 565 | 69,57 | 62,29 |
| 900 | 4915 | 62,55 | 57,09 | 2100 | 15 450 | 69,98 | 62,62 |
| 1000 | 5775 | 63,47 | 57,70 | 2200 | 16 330 | 70,37 | 62,95 |
| 1100 | 6645 | 64,30 | 58,26 | 2300 | 17 220 | 70,77 | 63,28 |
| 1200 | 7515 | 65,06 | 58,80 | 2400 | 18 110 | 71,15 | 63,60 |
| 1300 | 8390 | 65,74 | 59,29 | 2500 | 19 000 | 71,50 | 63,90 |
| 1400 | 9265 | 66,41 | 59,79 | 2600 | 19 890 | 71,85 | 64,20 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2110$.

Таблица IX.5. Термодинамические функции твердой Y₂O₃

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 23,759 | 23,759 | 1500 | 35 965 | 70,561 | 46,585 |
| 400 | 2640 | 31,288 | 24,688 | 1600 | 39 101 | 72,603 | 48,165 |
| 500 | 5387 | 37,390 | 26,616 | 1700 | 42 238 | 74,485 | 49,640 |
| 600 | 8248 | 42,597 | 28,851 | 1800 | 45 372 | 76,310 | 51,103 |
| 700 | 11 188 | 47,118 | 31,135 | 1900 | 48 506 | 77,993 | 52,464 |
| 800 | 14 176 | 51,108 | 33,388 | 2000 | 51 632 | 79,610 | 53,794 |
| 900 | 17 200 | 54,678 | 35,566 | 2100 | 54 756 | 81,107 | 55,033 |
| 1000 | 20 239 | 57,863 | 37,624 | 2200 | 57 871 | 82,578 | 56,273 |
| 1100 | 23 287 | 60,765 | 39,595 | 2300 | 60 981 | 83,922 | 57,408 |
| 1200 | 26 318 | 63,416 | 41,484 | 2400 | 64 083 | 85,250 | 58,548 |
| 1300 | 29 383 | 65,860 | 43,258 | 2500 | 67 217 | 86,494 | 59,607 |
| 1330 | 30 310 | 66,572 | 43,782 | 2600 | 70 263 | 87,668 | 60,644 |
| 1330 | 30 620 | 66,805 | 43,782 | 2700 | 73 341 | 88,769 | 61,606 |
| 1400 | 32 814 | 68,409 | 44,370 | 2773 | 75 584 | 89,578 | 62,321 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3989$.

Таблица IX.6. Термодинамические функции газообразной монооксида азота

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 55,85 | 55,85 | 1500 | 10 250 | 69,35 | 62,52 |
| 400 | 790 | 58,12 | 56,15 | 1600 | 11 135 | 69,94 | 62,98 |
| 500 | 1610 | 60,00 | 56,78 | 1700 | 12 020 | 70,46 | 63,39 |
| 600 | 2425 | 61,43 | 57,39 | 1800 | 12 905 | 70,98 | 63,81 |
| 700 | 3295 | 62,78 | 58,10 | 1900 | 13 795 | 71,45 | 64,19 |
| 800 | 4125 | 63,88 | 58,72 | 2000 | 14 680 | 71,91 | 64,57 |
| 900 | 4990 | 64,93 | 59,39 | 2100 | 15 565 | 72,35 | 64,94 |
| 1000 | 5855 | 65,81 | 59,96 | 2200 | 16 450 | 72,79 | 65,31 |
| 1100 | 6730 | 66,60 | 60,48 | 2300 | 17 340 | 73,18 | 65,64 |
| 1200 | 7605 | 67,40 | 61,06 | 2400 | 18 230 | 73,57 | 65,97 |
| 1300 | 8485 | 68,08 | 61,55 | 2500 | 19 120 | 73,93 | 66,28 |
| 1400 | 9365 | 68,76 | 62,07 | 2600 | 20 010 | 74,29 | 66,59 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2120$.

Таблица IX.7. Термодинамические функции твердой полторной окиси лантана

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 30,401 | 30,401 | 1400 | 33 902 | 76,678 | 52,462 |
| 400 | 2751 | 38,366 | 31,488 | 1500 | 37 242 | 78,984 | 54,156 |
| 500 | 5598 | 44,672 | 33,476 | 1600 | 40 598 | 81,141 | 55,767 |
| 600 | 8540 | 50,040 | 35,807 | 1700 | 43 991 | 83,209 | 57,332 |
| 700 | 11 549 | 54,674 | 38,175 | 1800 | 47 405 | 85,172 | 58,836 |
| 800 | 14 606 | 58,762 | 40,504 | 1900 | 50 839 | 87,000 | 60,243 |
| 900 | 17 720 | 62,422 | 42,733 | 2000 | 54 285 | 88,782 | 61,639 |
| 1000 | 20 937 | 65,796 | 44,859 | 2100 | 57 803 | 90,472 | 62,947 |
| 1100 | 24 094 | 68,781 | 46,886 | 2200 | 61 345 | 92,140 | 64,256 |
| 1200 | 27 316 | 71,599 | 48,836 | 2300 | 64 916 | 93,693 | 65,469 |
| 1300 | 30 601 | 74,216 | 50,677 | 2313 | 65 383 | 93,889 | 65,621 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4731$.

Таблица IX.8. Термодинамические функции газообразной монооксида лантана

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-----------------------------|-------------|----------------------------------|-----|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 57,26 | 57,26 | 600 | 2440 | 62,88 | 58,81 |
| 400 | 795 | 59,55 | 57,56 | 700 | 3295 | 64,23 | 59,52 |
| 500 | 1620 | 61,44 | 58,20 | 800 | 4150 | 65,34 | 60,15 |

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 900 | 5020 | 66,39 | 60,81 | 1800 | 12 945 | 72,46 | 65,27 |
| 1000 | 5895 | 67,27 | 61,38 | 1900 | 13 835 | 72,33 | 65,65 |
| 1100 | 6770 | 68,07 | 61,92 | 2000 | 14 720 | 73,39 | 66,03 |
| 1200 | 7640 | 68,87 | 62,50 | 2100 | 15 610 | 73,82 | 66,39 |
| 1300 | 8520 | 69,55 | 63,00 | 2200 | 16 500 | 74,24 | 66,74 |
| 1400 | 9400 | 70,23 | 63,52 | 2300 | 17 390 | 74,63 | 67,07 |
| 1500 | 10 285 | 70,82 | 63,96 | 2400 | 18 280 | 75,01 | 67,39 |
| 1600 | 11 170 | 71,41 | 64,43 | 2500 | 19 170 | 75,38 | 67,71 |
| 1700 | 12 060 | 71,94 | 64,85 | 2600 | 20 060 | 75,74 | 68,02 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2120$.Таблица IX.9. Термодинамические функции твердой Ce_2O_3

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 35,370 | 35,370 | 1400 | 37 505 | 85,536 | 58,747 |
| 400 | 2818 | 43,628 | 36,583 | 1500 | 41 658 | 88,375 | 60,603 |
| 500 | 5716 | 50,098 | 38,666 | 1600 | 45 947 | 91,172 | 62,455 |
| 600 | 8744 | 55,639 | 41,066 | 1700 | 50 357 | 93,841 | 64,220 |
| 700 | 11 895 | 60,493 | 43,501 | 1800 | 54 887 | 96,438 | 65,945 |
| 800 | 15 173 | 64,879 | 45,913 | 1900 | 59 542 | 98,940 | 67,602 |
| 900 | 18 584 | 68,828 | 48,179 | 2000 | 64 316 | 101,409 | 69,251 |
| 1000 | 22 115 | 72,627 | 50,512 | 2100 | 69 173 | 103,750 | 70,811 |
| 1100 | 25 780 | 76,108 | 52,671 | 2200 | 74 106 | 106,037 | 72,342 |
| 1200 | 29 557 | 79,404 | 54,773 | 2273 | 77 781 | 107,675 | 73,455 |
| 1300 | 33 474 | 82,540 | 56,790 | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5152$.

Таблица IX.10. Термодинамические функции твердой двуокиси церия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 14,869 | 14,869 | 1200 | 16 044 | 38,959 | 25,589 |
| 400 | 1577 | 19,437 | 15,495 | 1300 | 17 977 | 40,508 | 26,680 |
| 500 | 3216 | 23,074 | 16,642 | 1400 | 19 921 | 41,950 | 27,721 |
| 600 | 4336 | 26,208 | 17,981 | 1500 | 21 891 | 43,021 | 28,427 |
| 700 | 6716 | 28,938 | 19,344 | 1600 | 23 872 | 44,590 | 29,670 |
| 800 | 8534 | 31,361 | 20,694 | 1700 | 25 887 | 45,813 | 30,585 |
| 900 | 10 377 | 33,507 | 21,977 | 1800 | 27 926 | 46,984 | 31,469 |
| 1000 | 12 246 | 35,504 | 23,258 | 1900 | 29 979 | 48,090 | 32,311 |
| 1100 | 14 140 | 37,295 | 24,440 | 2000 | 32 048 | 49,161 | 33,137 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2478$.

Таблица IX.11. Термодинамические функции газообразных субокислов церия

| T | CeO ₂ | | Ce ₂ O ₃ | |
|------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
| 1800 | 21 350 | 79,69 | 28 670 | 101,64 |
| 1900 | 22 820 | 80,43 | 34 650 | 102,59 |
| 2000 | 24 300 | 81,15 | 32 640 | 103,52 |
| 2100 | 25 780 | 81,80 | 34 620 | 104,43 |
| 2200 | 27 250 | 82,39 | 36 600 | 105,30 |

Таблица IX.12. Термодинамические функции газообразной CeO

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 58,05 | 58,05 | 1500 | 10 220 | 71,53 | 64,72 |
| 400 | 785 | 60,31 | 58,35 | 1600 | 11 100 | 72,12 | 65,18 |
| 500 | 1605 | 62,20 | 58,99 | 1700 | 11 980 | 72,64 | 65,59 |
| 600 | 2420 | 63,62 | 59,59 | 1800 | 12 860 | 73,16 | 66,02 |
| 700 | 3270 | 64,98 | 60,31 | 1900 | 13 760 | 73,64 | 66,40 |
| 800 | 4120 | 66,07 | 60,92 | 2000 | 14 630 | 74,10 | 66,79 |
| 900 | 4980 | 67,12 | 61,59 | 2100 | 15 520 | 74,53 | 67,15 |
| 1000 | 5850 | 67,99 | 62,14 | 2200 | 16 410 | 74,96 | 67,50 |
| 1100 | 6720 | 68,78 | 62,67 | 2300 | 17 300 | 75,35 | 67,83 |
| 1200 | 7590 | 69,58 | 63,26 | 2400 | 18 190 | 75,73 | 68,15 |
| 1300 | 8465 | 70,26 | 63,75 | 2500 | 19 080 | 76,09 | 68,46 |
| 1400 | 9340 | 70,94 | 64,27 | 2600 | 19 970 | 76,44 | 68,76 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2150$.

Таблица IX.13. Термодинамические функции твердой Pr₂O₃

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 37,168 | 37,168 | 1400 | 37 126 | 87,590 | 61,071 |
| 400 | 2969 | 45,761 | 38,338 | 1500 | 40 905 | 90,191 | 62,921 |
| 500 | 6026 | 52,548 | 40,496 | 1600 | 44 734 | 92,601 | 64,664 |
| 600 | 9194 | 58,324 | 43,001 | 1700 | 48 627 | 95,011 | 66,407 |
| 700 | 12 448 | 63,331 | 45,548 | 1800 | 52 571 | 96,674 | 67,468 |
| 800 | 15 773 | 67,755 | 48,039 | 1900 | 56 588 | 99,446 | 69,663 |
| 900 | 19 177 | 71,776 | 50,469 | 2000 | 60 660 | 101,551 | 71,221 |
| 1000 | 22 630 | 75,422 | 52,792 | 2100 | 64 792 | 103,525 | 72,672 |
| 1100 | 26 169 | 79,760 | 54,970 | 2200 | 68 978 | 105,490 | 74,136 |
| 1200 | 29 749 | 81,894 | 57,103 | 2223 | 69 948 | 105,909 | 74,443 |
| 1300 | 33 415 | 84,833 | 59,130 | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5080$.

Таблица IX.14. Термодинамические функции твердой окиси празеодима Pr_6O_{11}

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| | | | | | | | |
| 298 | 0 | 114,492 | 114,492 | 1100 | 99 720 | 268,534 | 177,880 |
| 400 | 9900 | 143,076 | 118,326 | 1200 | 114 912 | 281,853 | 186,093 |
| 500 | 20 448 | 166,518 | 125,622 | 1300 | 130 854 | 294,554 | 193,897 |
| 600 | 31 656 | 186,946 | 134,186 | 1400 | 147 426 | 306,867 | 201,562 |
| 700 | 43 434 | 205,105 | 143,056 | 1500 | 164 718 | 313,774 | 208,962 |
| 760 | 50 802 | 215,177 | 148,333 | 1600 | 182 658 | 320,442 | 216,281 |
| 760 | 53 082 | 218,177 | 148,333 | 1700 | 201 306 | 341,617 | 223,202 |
| 800 | 58 122 | 224,619 | 151,967 | 1800 | 224 394 | 354,899 | 230,236 |
| 900 | 71 334 | 240,198 | 160,941 | 1900 | 240 606 | 363,535 | 236,900 |
| 1000 | 85 170 | 254,754 | 169,584 | 2000 | 261 252 | 374,154 | 243,525 |

Таблица IX.15. Энтальпия $H_T^\circ - H_0^\circ$ газообразных монооксидов редкоземельных металлов при высоких температурах

| LnO | T | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1800 | 2000 | 2200 | 2400 | 2600 |
| PrO | 15 060 | 16 830 | 18 610 | 20 390 | 22 170 |
| NdO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| SmO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| EuO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| GdO | 15 040 | 16 810 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| TbO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| DyO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| HoO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| ErO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| TmO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| YbO | 15 040 | 16 820 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |
| LuO | 15 040 | 16 810 | 18 590 | 20 370 | 22 150 |

Таблица IX.16. Энтропия S_T° газообразных монооксидов редкоземельных металлов при высоких температурах

| LnO | T | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1800 | 2000 | 2200 | 2400 | 2600 |
| PrO | 73,86 | 74,79 | 75,64 | 76,42 | 77,13 |
| NdO | 74,34 | 75,27 | 76,12 | 76,90 | 77,61 |
| SmO | 75,13 | 76,07 | 76,91 | 77,69 | 78,40 |
| EuO | 75,43 | 76,37 | 77,21 | 77,99 | 78,70 |
| GdO | 75,76 | 76,70 | 77,54 | 78,32 | 79,03 |
| TbO | 75,57 | 76,50 | 77,35 | 78,12 | 78,83 |

| LnO | T | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1800 | 2000 | 2200 | 2400 | 2600 |
| DyO | 75,37 | 76,30 | 77,15 | 77,92 | 78,63 |
| HoO | 75,11 | 76,04 | 76,88 | 77,66 | 78,37 |
| ErO | 74,79 | 75,72 | 76,56 | 77,34 | 78,05 |
| TmO | 74,37 | 75,31 | 76,15 | 76,93 | 77,64 |
| YbO | 73,87 | 74,81 | 75,65 | 76,43 | 77,14 |
| LuO | 73,09 | 74,02 | 74,87 | 75,64 | 76,35 |

Таблица IX.17. Приведенный потенциал $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ газообразных монооксидов редкоземельных металлов при высоких температурах

| LnO | T | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1800 | 2000 | 2200 | 2400 | 2600 |
| PrO | 65,49 | 66,37 | 67,18 | 67,92 | 68,60 |
| NdO | 65,98 | 66,86 | 67,67 | 68,41 | 69,09 |
| SmO | 66,77 | 67,66 | 68,46 | 69,20 | 69,88 |
| EuO | 67,07 | 67,96 | 68,76 | 69,50 | 70,18 |
| GdO | 67,40 | 68,29 | 69,09 | 69,83 | 70,51 |
| TbO | 67,21 | 68,09 | 68,90 | 69,63 | 70,31 |
| DyO | 67,01 | 67,89 | 68,70 | 69,43 | 70,11 |
| HoO | 66,75 | 67,63 | 68,43 | 69,17 | 69,85 |
| ErO | 66,43 | 67,31 | 68,11 | 68,85 | 69,53 |
| TmO | 66,01 | 66,90 | 67,70 | 68,44 | 69,12 |
| YbO | 65,51 | 66,40 | 67,20 | 67,94 | 68,62 |
| LuO | 64,73 | 65,61 | 66,42 | 67,15 | 67,83 |

Таблица IX.18. Термодинамические функции твердой полуторной окиси неодима

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 36,890 | 36,890 | 1395 | 36 318 | 85,916 | 59,882 |
| 400 | 2838 | 45,093 | 37,998 | 1400 | 36 507 | 86,058 | 59,982 |
| 500 | 5776 | 51,608 | 40,056 | 1500 | 40 226 | 88,608 | 61,791 |
| 600 | 8818 | 57,152 | 42,456 | 1600 | 44 933 | 91,010 | 63,552 |
| 700 | 11 976 | 62,015 | 44,906 | 1700 | 47 646 | 93,251 | 65,224 |
| 800 | 15 233 | 66,360 | 47,319 | 1800 | 51,350 | 95,374 | 66,847 |
| 900 | 18 576 | 70,310 | 49,670 | 1900 | 55 054 | 97,358 | 68,382 |
| 1000 | 22 443 | 74,343 | 51,900 | 2000 | 58 750 | 99,275 | 69,900 |
| 1100 | 25 500 | 77,017 | 53,835 | 2100 | 62 443 | 101,045 | 71,310 |
| 1200 | 28 063 | 80,328 | 56,109 | 2200 | 66 129 | 102,773 | 72,715 |
| 1300 | 32 676 | 83,201 | 58,066 | 2300 | 69 809 | 104,359 | 74,008 |
| 1395 | 36 178 | 85,816 | 59,882 | 2373 | 72 783 | 105,733 | 75,062 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5000$.

Таблица IX.19. Термодинамические функции твердой полуторной окиси самария Sm_2O_3 (монокл.)

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 36,068 | 36,068 | 1195 | 29 867 | 80,866 | 55,872 |
| 400 | 2912 | 44,508 | 37,228 | 1200 | 30 047 | 81,011 | 55,972 |
| 500 | 5974 | 51,306 | 39,358 | 1300 | 33 742 | 83,960 | 58,004 |
| 600 | 9161 | 57,284 | 42,016 | 1400 | 37 423 | 86,696 | 59,965 |
| 700 | 12 461 | 62,148 | 44,346 | 1500 | 41 112 | 89,238 | 61,830 |
| 800 | 15 815 | 66,664 | 46,895 | 1600 | 44 789 | 91,627 | 63,633 |
| 900 | 19 267 | 70,716 | 49,309 | 1700 | 48 472 | 93,845 | 65,332 |
| 1000 | 22 742 | 74,395 | 51,653 | 1800 | 52 146 | 95,952 | 66,982 |
| 1100 | 26 266 | 77,717 | 53,838 | 1900 | 55 872 | 97,961 | 68,555 |
| 1195 | 29 617 | 80,656 | 55,872 | 2000 | 59 486 | 99,921 | 70,078 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5036$.

Таблица IX.20. Термодинамические функции твердой полуторной окиси самария Sm_2O_3 (кубич.)

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 34,568 | 34,568 | 800 | 15 965 | 65,451 | 45,495 |
| 400 | 2931 | 43,053 | 35,726 | 900 | 19 447 | 69,536 | 47,929 |
| 500 | 6025 | 49,928 | 37,878 | 1000 | 22 942 | 73,235 | 50,293 |
| 600 | 9251 | 55,804 | 40,386 | 1100 | 26 476 | 76,558 | 52,488 |
| 700 | 12 581 | 36,889 | 42,916 | 1150 | 28 231 | 78,143 | 53,595 |

Таблица IX.21. Термодинамические функции твердой моноокиси европия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 19,99 | 19,99 | 1100 | 9922 | 36,06 | 27,04 |
| 400 | 1207 | 23,48 | 20,46 | 1200 | 11 237 | 37,21 | 27,84 |
| 500 | 2417 | 26,18 | 21,35 | 1300 | 12 569 | 38,27 | 28,61 |
| 600 | 3641 | 28,41 | 22,35 | 1400 | 13 919 | 39,27 | 29,33 |
| 700 | 4877 | 30,32 | 23,35 | 1500 | 15 286 | 40,22 | 30,03 |
| 800 | 6126 | 31,99 | 24,33 | 1600 | 16 669 | 41,11 | 30,69 |
| 900 | 7344 | 33,48 | 25,32 | 1700 | 18 071 | 41,96 | 31,33 |
| 1000 | 8625 | 34,83 | 26,20 | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2435$.

Таблица IX.22. Термодинамические функции твердой окиси европия Eu_2O_4

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 55,747 | 55,747 | 1100 | 35 943 | 113,261 | 80,586 |
| 400 | 4126 | 67,694 | 57,379 | 1200 | 40 732 | 117,451 | 83,508 |
| 500 | 8460 | 77,332 | 60,412 | 1300 | 45 598 | 121,336 | 86,261 |
| 600 | 12 858 | 85,337 | 63,907 | 1400 | 50 503 | 124,974 | 88,900 |
| 700 | 17 329 | 92,235 | 67,479 | 1500 | 55 476 | 128,381 | 91,397 |
| 800 | 21 878 | 98,319 | 70,971 | 1600 | 60 490 | 131,631 | 93,825 |
| 900 | 26 517 | 103,777 | 74,314 | 1700 | 65 571 | 134,720 | 96,149 |
| 1000 | 31 201 | 108,701 | 77,500 | 1800 | 70 699 | 137,629 | 98,352 |

Таблица IX.23. Термодинамические функции твердой полуторной окиси европия Eu_2O_3 (монокл.)

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 35,586 | 35,586 | 1000 | 23 311 | 74,969 | 51,658 |
| 400 | 3061 | 44,451 | 36,798 | 1100 | 26 850 | 78,363 | 53,954 |
| 500 | 6223 | 51,460 | 39,014 | 1200 | 30 431 | 81,500 | 56,141 |
| 600 | 9484 | 57,382 | 41,576 | 1300 | 34 076 | 84,404 | 58,192 |
| 700 | 12 821 | 62,528 | 44,212 | 1400 | 37 748 | 87,138 | 60,175 |
| 800 | 16 219 | 67,074 | 46,800 | 1500 | 41 467 | 89,673 | 62,028 |
| 895 | 19 522 | 70,972 | 49,161 | 1600 | 45 203 | 92,100 | 63,848 |
| 895 | 19 652 | 71,118 | 49,161 | 1700 | 48 966 | 93,985 | 65,182 |
| 900 | 19 822 | 71,300 | 49,275 | 1800 | 52 741 | 96,537 | 67,237 |

Таблица IX.24. Термодинамические функции твердой полуторной окиси европия Eu_2O_3 (кубич.)

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 34,086 | 34,086 | 1100 | 27 331 | 77,700 | 52,854 |
| 400 | 3141 | 43,171 | 35,318 | 1200 | 30 991 | 80,907 | 55,081 |
| 500 | 6383 | 50,360 | 37,594 | 1300 | 34 696 | 83,861 | 57,172 |
| 600 | 9714 | 56,416 | 40,226 | 1400 | 38 435 | 86,629 | 59,175 |
| 700 | 13 121 | 64,666 | 42,922 | 1500 | 42 247 | 89,243 | 61,078 |
| 800 | 16 589 | 66,306 | 45,570 | 1600 | 46 091 | 91,745 | 62,938 |
| 900 | 20 121 | 70,500 | 48,142 | 1700 | 49 990 | 94,118 | 64,712 |
| 1000 | 23 702 | 74,300 | 50,599 | 1800 | 53 929 | 96,347 | 66,387 |

Таблица IX.25. Термодинамические функции газообразной монокиси европия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1600 | 11 380 | 75,98 | 68,89 | 2100 | 15 900 | 78,43 | 70,89 |
| 1700 | 12 280 | 76,53 | 69,32 | 2200 | 16 800 | 78,85 | 71,24 |
| 1800 | 13 180 | 77,04 | 69,74 | 2300 | 17 710 | 79,25 | 71,56 |
| 1900 | 14 090 | 77,53 | 70,14 | 2400 | 18 620 | 79,64 | 71,91 |
| 2000 | 14 990 | 77,99 | 70,52 | 2500 | 19 530 | 80,01 | 72,23 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2150$.

Таблица IX.26. Термодинамические функции твердой полутронутой окиси гадолиния Gd_2O_3 (монокл.)

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 498 | 0 | 37,469 | 37,469 | 1500 | 35 821 | 84,136 | 60,255 |
| 520 | 2957 | 44,931 | 38,438 | 1600 | 39 087 | 86,230 | 61,801 |
| 600 | 5353 | 51,052 | 40,346 | 1700 | 42 390 | 88,225 | 63,290 |
| 700 | 8205 | 56,274 | 42,599 | 1800 | 45 724 | 90,138 | 64,736 |
| 800 | 11 115 | 60,748 | 44,869 | 1900 | 49 088 | 91,955 | 66,119 |
| 900 | 14 061 | 64,689 | 47,113 | 2000 | 52 474 | 93,695 | 67,458 |
| 100 | 17 055 | 68,203 | 49,253 | 2100 | 55 914 | 95,336 | 68,711 |
| 1000 | 20 084 | 71,391 | 51,307 | 2200 | 59 363 | 96,952 | 69,969 |
| 1000 | 23 159 | 74,326 | 53,272 | 2300 | 62 843 | 98,488 | 71,165 |
| 1200 | 26 258 | 77,019 | 55,138 | 2400 | 66 351 | 99,965 | 72,318 |
| 1300 | 29 412 | 79,524 | 56,900 | 2423 | 67 159 | 100,297 | 72,580 |
| 1400 | 32 594 | 81,922 | 58,641 | | | | |

Таблица IX.27. Термодинамические функции твердой полутронутой окиси гадолиния Gd_2O_3 (кубич.)

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 35,969 | 35,969 | 1500 | 36 451 | 83,396 | 59,095 |
| 400 | 2617 | 43,481 | 36,938 | 1600 | 39 719 | 85,495 | 60,670 |
| 500 | 5402 | 49,658 | 38,854 | 1700 | 43 039 | 87,507 | 62,190 |
| 600 | 8295 | 54,964 | 41,139 | 1800 | 46 381 | 89,423 | 63,656 |
| 700 | 11 255 | 59,518 | 43,439 | 1900 | 49 754 | 91,245 | 65,059 |
| 800 | 14 271 | 63,551 | 45,713 | 2000 | 53 150 | 92,983 | 66,408 |
| 900 | 17 345 | 67,164 | 47,892 | 2100 | 56 684 | 94,663 | 67,671 |
| 1000 | 20 454 | 70,431 | 49,977 | 2200 | 60 224 | 96,313 | 68,939 |
| 1100 | 23 609 | 73,445 | 51,982 | 2300 | 63 790 | 97,890 | 70,155 |
| 1200 | 26 778 | 76,203 | 53,888 | 2400 | 67 379 | 99,403 | 71,328 |
| 1300 | 29 993 | 78,741 | 55,670 | 2423 | 68 209 | 99,730 | 71,580 |
| 1400 | 33 214 | 81,185 | 57,461 | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4450$.

Таблица IX.28. Термодинамические функции твердой полупрозрачной окиси тербия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 37,670 | 37,670 | 1500 | 39 716 | 89,309 | 62,832 |
| 400 | 2918 | 46,103 | 38,808 | 1600 | 43 439 | 91,725 | 64,575 |
| 500 | 5958 | 52,842 | 40,926 | 1700 | 47 228 | 94,025 | 66,244 |
| 600 | 9069 | 58,514 | 43,399 | 1800 | 51 070 | 96,223 | 67,851 |
| 700 | 12 239 | 63,376 | 45,892 | 1900 | 54 915 | 98,296 | 69,393 |
| 800 | 15 456 | 67,689 | 48,369 | 2000 | 58 807 | 100,292 | 70,889 |
| 900 | 18 737 | 71,553 | 50,734 | 2100 | 62 777 | 102,192 | 72,298 |
| 1000 | 22 077 | 75,060 | 52,983 | 2200 | 66 765 | 104,070 | 73,722 |
| 1100 | 25 481 | 78,284 | 55,119 | 2300 | 70 803 | 105,829 | 75,045 |
| 1200 | 28 937 | 81,321 | 57,207 | 2400 | 74 886 | 107,588 | 76,388 |
| 1300 | 32 470 | 84,130 | 59,153 | 2433 | 76 243 | 108,236 | 76,899 |
| 1400 | 36 059 | 86,806 | 61,050 | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5000$.

Таблица IX.29. Составы, типы структур и параметры кристаллических решеток окислов тербия состава TbO_x

| x | Тип структуры | a | α | Литература |
|-------|---------------|---------|------------|------------|
| 1,510 | — | — | — | [2] |
| 1,52 | ОЦК | 6,509 | 99° 21' | [4] |
| 1,541 | ОЦК | 10,704 | — | [118] |
| 1,66 | Ромбоэдр. | — | — | [113] |
| 1,709 | — | — | — | [2,4] |
| 1,71 | — | — | — | [2,114] |
| 1,714 | Ромбоэдр | — | — | [113] |
| 1,715 | » | 6,509 | 99° 21' | [22] |
| 1,719 | — | — | — | [4] |
| 1,72 | Ромбоэдр. | 5,319 | 89° 41' | [4] |
| 1,74 | » | — | — | [113] |
| 1,76 | » | — | — | [113] |
| 1,8 | — | — | — | [2,114] |
| 1,81 | ГЦК | 5,286 | — | [113] |
| | Триклин. | 5,286 * | 89° 25' ** | [4,22] |
| 1,812 | — | — | — | [4] |
| 1,817 | — | — | — | [2] |
| 1,823 | Ромбоэдр | 5,283 | 89° 41' | [22] |
| 1,83 | » | 5,288 | 89° 41' | [4] |
| 1,84 | — | — | — | [19] |
| 1,95 | ГЦК | 5,220 | — | [22] |
| 1,975 | — | — | — | [2] |

* $a = b = c$,

** $\alpha = \beta$; $\gamma = 90^\circ$.

Таблица IX.30.
Термодинамические функции
твердой окиси тербия TbO_{1,719}

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 19,30 | 19,30 |
| 400 | 1511 | 23,65 | 19,87 |
| 500 | 3070 | 27,13 | 20,99 |
| 600 | 4700 | 30,10 | 22,27 |
| 700 | 6390 | 32,71 | 23,58 |
| 800 | 8150 | 35,05 | 24,86 |
| 900 | 9960 | 37,19 | 26,12 |
| 1000 | 11 840 | 39,16 | 27,32 |

Таблица IX.31.
Термодинамические функции
твердой окиси тербия TbO_{1,812}

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 19,40 | 19,40 |
| 400 | 1512 | 23,75 | 19,97 |
| 500 | 3120 | 27,93 | 21,09 |
| 600 | 4800 | 30,39 | 22,39 |
| 700 | 6535 | 33,07 | 23,73 |
| 800 | 8315 | 35,44 | 25,05 |
| 900 | 10 140 | 37,59 | 26,32 |
| 1000 | 12 000 | 39,55 | 27,55 |

Таблица IX.32 Термодинамические функции твердой полуторной окиси диспрозия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|--------|----------------------------------|------|-----------------------------|---------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 37,588 | 37,588 | 1590 | 41 198 | 89,683 | 63,773 |
| 400 | 2880 | 45,931 | 38,731 | 1590 | 41 418 | 89,822 | 63,773 |
| 500 | 5898 | 52,646 | 40,850 | 1600 | 41 755 | 90,028 | 63,931 |
| 600 | 8958 | 58,231 | 43,301 | 1700 | 45 195 | 92,118 | 65,532 |
| 700 | 12 065 | 63,009 | 45,773 | 1800 | 48 629 | 94,091 | 67,075 |
| 800 | 15 210 | 67,206 | 48,194 | 1900 | 52 063 | 95,935 | 68,532 |
| 900 | 18 389 | 70,940 | 50,508 | 2000 | 55 489 | 97,693 | 69,948 |
| 1000 | 21 586 | 74,307 | 52,721 | 2100 | 58 912 | 99,333 | 71,280 |
| 1100 | 24 821 | 77,383 | 54,818 | 2200 | 62 328 | 100,956 | 72,625 |
| 1200 | 28 070 | 80,232 | 56,840 | 2300 | 65 828 | 102,423 | 73,802 |
| 1300 | 31 374 | 83,130 | 58,719 | 2400 | 69 229 | 103,880 | 75,034 |
| 1400 | 34 713 | 85,340 | 60,545 | 2473 | 71 707 | 104,878 | 75,882 |
| 1500 | 38 111 | 87,670 | 62,263 | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5040$.

Таблица IX.33. Термодинамические функции твердой полуторной окиси гольмия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-----------------------------|--------|----------------------------------|-----|-----------------------------|--------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 37,769 | 37,769 | 600 | 8724 | 57,827 | 43,286 |
| 400 | 2822 | 45,741 | 38,686 | 700 | 11 699 | 62,411 | 45,698 |
| 500 | 5711 | 52,354 | 40,932 | 800 | 14 756 | 66,493 | 48,048 |

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 900 | 17 839 | 70,112 | 50,291 | 1800 | 46 866 | 92,355 | 66,318 |
| 1000 | 20 935 | 73,388 | 52,453 | 1900 | 50 260 | 94,180 | 67,727 |
| 1100 | 24 101 | 76,378 | 54,468 | 2000 | 53 676 | 95,920 | 69,082 |
| 1200 | 27 221 | 79,098 | 56,413 | 2100 | 57 083 | 97,554 | 70,372 |
| 1300 | 30 416 | 81,652 | 58,255 | 2200 | 60 509 | 99,161 | 71,657 |
| 1400 | 33 628 | 84,035 | 60,015 | 2300 | 63 943 | 100,642 | 72,841 |
| 1500 | 36 865 | 86,261 | 61,684 | 2400 | 67 395 | 102,124 | 74,043 |
| 1600 | 40 169 | 88,400 | 63,294 | 2500 | 70 865 | 103,493 | 75,147 |
| 1700 | 43 501 | 90,422 | 64,834 | 2513 | 71 319 | 103,625 | 75,317 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5017$.

Таблица IX.34. Термодинамические функции твердой полупуторной окиси эрбия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 37,171 | 37,171 | 1500 | 36 590 | 85,026 | 60,633 |
| 400 | 2711 | 45,008 | 38,231 | 1600 | 39 836 | 87,161 | 62,263 |
| 500 | 5539 | 51,288 | 40,210 | 1700 | 43 107 | 89,134 | 63,777 |
| 600 | 8471 | 56,616 | 42,497 | 1800 | 46 389 | 91,009 | 65,238 |
| 700 | 11 461 | 61,225 | 44,852 | 1900 | 49 685 | 92,775 | 66,625 |
| 800 | 14 487 | 65,259 | 47,150 | 2000 | 52 981 | 94,466 | 67,975 |
| 900 | 17 560 | 68,881 | 49,370 | 2100 | 56 330 | 96,061 | 69,237 |
| 1000 | 20 657 | 72,148 | 51,491 | 2200 | 59 693 | 97,653 | 70,520 |
| 1600 | 23 795 | 75,121 | 53,489 | 2300 | 63 011 | 99,112 | 71,716 |
| 1200 | 26 944 | 77,869 | 55,416 | 2400 | 66 392 | 100,566 | 72,903 |
| 1300 | 30 138 | 80,410 | 57,226 | 2500 | 69 786 | 101,901 | 73,991 |
| 1400 | 33 351 | 82,816 | 58,994 | 2553 | 71 590 | 102,608 | 74,567 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4790$.

Таблица IX.35. Термодинамические функции твердой полупуторной окиси тулия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 35,668 | 35,668 | 800 | 15 032 | 64,935 | 46,145 |
| 400 | 2819 | 44,018 | 36,791 | 900 | 18 165 | 68,615 | 48,432 |
| 500 | 5839 | 50,562 | 38,884 | 1000 | 21 308 | 71,932 | 50,624 |
| 600 | 8857 | 56,066 | 41,304 | 1100 | 24 466 | 74,919 | 52,678 |
| 700 | 11 924 | 60,788 | 43,753 | 1200 | 27 627 | 77,680 | 54,658 |

| T | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ | T | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|---------------------|---------|--------------------------|------|---------------------|---------|--------------------------|
| 1300 | 30 181 | 80,216 | 57,000 | 1700 | 43 882 | 88,960 | 63,147 |
| 1400 | 33 991 | 82,590 | 58,310 | 1800 | 47 066 | 90,801 | 64,653 |
| 1500 | 37 190 | 84,785 | 56,991 | 1900 | 50 250 | 92,492 | 66,044 |
| 1600 | 40 378 | 86,853 | 61,617 | 2000 | 53 426 | 94,118 | 67,405 |
| 1680 | 42 933 | 88,387 | 62,837 | 2100 | 56 600 | 95,670 | 68,718 |
| 1680 | 43 243 | 88,577 | 62,837 | 2200 | 59 765 | 97,129 | 69,963 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 4990$.Таблица IX.36. Термодинамические функции твердой Yb_2O_3

| T | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ | T | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|---------------------|---------|--------------------------|------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 0 | 33,770 | 33,770 | 1300 | 30 978 | 78,678 | 54,849 |
| 400 | 2905 | 42,156 | 34,893 | 1365 | 33 023 | 80,226 | 56,033 |
| 500 | 5868 | 48,778 | 37,042 | 1365 | 33 173 | 80,336 | 56,033 |
| 600 | 8976 | 54,439 | 39,479 | 1400 | 34 299 | 81,162 | 56,662 |
| 700 | 12 084 | 59,219 | 41,956 | 1500 | 37 770 | 83,390 | 58,210 |
| 800 | 15 222 | 63,396 | 44,369 | 1600 | 41 742 | 85,460 | 59,371 |
| 900 | 18 377 | 67,121 | 46,702 | 1700 | 45 718 | 87,410 | 60,517 |
| 1000 | 21 523 | 70,422 | 48,899 | 1800 | 49 687 | 89,240 | 61,636 |
| 1100 | 24 682 | 73,428 | 50,990 | 1900 | 53 655 | 90,980 | 62,741 |
| 1200 | 27 823 | 76,159 | 52,973 | 2000 | 57 614 | 92,630 | 63,823 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 4690$.Таблица IX.37. Термодинамические функции твердой Lu_2O_3

| T | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ | T | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|---------------------|---------|--------------------------|------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 0 | 26,252 | 26,252 | 1600 | 38 808 | 74,664 | 50,409 |
| 400 | 2551 | 34,353 | 27,976 | 1700 | 41 988 | 76,593 | 51,894 |
| 500 | 5258 | 39,636 | 29,120 | 1800 | 45 173 | 78,433 | 53,337 |
| 600 | 8100 | 44,799 | 31,299 | 1900 | 48 370 | 80,170 | 54,712 |
| 700 | 11 017 | 49,298 | 33,559 | 2000 | 51 558 | 81,805 | 56,023 |
| 800 | 13 986 | 53,259 | 35,776 | 2100 | 54 826 | 83,255 | 57,147 |
| 900 | 16 998 | 56,799 | 37,912 | 2200 | 58 105 | 84,791 | 58,379 |
| 1000 | 20 036 | 60,002 | 39,966 | 2300 | 61 399 | 86,231 | 59,535 |
| 1100 | 23 113 | 62,906 | 41,894 | 2400 | 64 704 | 87,646 | 60,686 |
| 1200 | 26 201 | 65,619 | 43,785 | 2500 | 68 020 | 88,954 | 61,746 |
| 1300 | 29 338 | 68,105 | 45,537 | 2600 | 71 338 | 90,252 | 62,815 |
| 1400 | 32 476 | 70,459 | 47,262 | 2700 | 74 668 | 91,442 | 63,787 |
| 1500 | 33 643 | 72,523 | 48,761 | 2773 | 77 142 | 92,317 | 64,498 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 4192$.

Таблица IX.38.
Термодинамические функции
атомарного кислорода

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 5,24 | 0 | 38,47 | 38,47 |
| 400 | 5,13 | 528 | 39,99 | 38,67 |
| 500 | 5,08 | 1038 | 41,13 | 39,06 |
| 600 | 5,05 | 1544 | 42,05 | 39,48 |
| 700 | 5,03 | 2048 | 42,83 | 39,91 |
| 800 | 5,02 | 2550 | 43,50 | 40,32 |
| 900 | 5,01 | 3051 | 44,09 | 40,70 |
| 1000 | 5,00 | 3551 | 44,62 | 41,07 |
| 1100 | 4,99 | 4051 | 45,09 | 41,41 |
| 1200 | 4,99 | 4550 | 45,53 | 41,74 |
| 1300 | 4,99 | 5049 | 45,93 | 42,05 |
| 1400 | 4,98 | 5548 | 46,30 | 42,34 |
| 1500 | 4,98 | 6046 | 46,64 | 42,61 |
| 1600 | 4,98 | 6544 | 46,96 | 42,87 |
| 1700 | 4,98 | 7042 | 47,27 | 43,13 |
| 1800 | 4,98 | 7540 | 47,55 | 43,37 |
| 1900 | 4,98 | 8038 | 47,82 | 43,59 |
| 2000 | 4,98 | 8535 | 48,07 | 43,81 |
| 2100 | 4,98 | 9033 | 48,32 | 44,02 |
| 2200 | 4,98 | 9531 | 48,55 | 44,22 |
| 2300 | 4,98 | 10 029 | 48,77 | 44,41 |
| 2400 | 4,98 | 10 527 | 48,98 | 44,60 |
| 2500 | 4,98 | 11 025 | 49,19 | 44,78 |
| 2600 | 4,99 | 11 523 | 49,39 | 44,96 |
| 2700 | 4,99 | 12 022 | 49,57 | 45,12 |
| 2800 | 4,99 | 12 521 | 49,76 | 45,29 |
| 2900 | 5,00 | 13 021 | 49,93 | 45,44 |
| 3000 | 5,00 | 13 521 | 50,10 | 45,60 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1607$.

Таблица IX.39.
Термодинамические функции
молекулярного кислорода

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 7,02 | 0 | 49,01 | 49,01 |
| 400 | 7,20 | 723 | 51,10 | 49,30 |
| 500 | 7,43 | 1454 | 52,73 | 49,83 |
| 600 | 7,67 | 2209 | 54,11 | 50,43 |
| 700 | 7,88 | 2987 | 55,30 | 51,04 |
| 800 | 8,06 | 3785 | 56,37 | 51,64 |
| 900 | 8,21 | 4599 | 57,33 | 52,22 |
| 1000 | 8,34 | 5427 | 58,20 | 52,78 |
| 1100 | 8,44 | 6265 | 59,00 | 53,31 |
| 1200 | 8,53 | 7114 | 59,74 | 53,82 |
| 1300 | 8,60 | 7970 | 60,42 | 54,29 |
| 1400 | 8,67 | 8834 | 61,06 | 54,75 |
| 1500 | 8,74 | 9705 | 61,66 | 55,19 |
| 1600 | 8,80 | 10 582 | 62,23 | 55,62 |
| 1700 | 8,86 | 11 464 | 62,76 | 56,02 |
| 1800 | 8,92 | 12 353 | 63,27 | 56,41 |
| 1900 | 8,97 | 13 248 | 63,76 | 56,79 |
| 2000 | 9,03 | 14 148 | 64,22 | 57,15 |
| 2100 | 9,08 | 15 053 | 64,66 | 57,50 |
| 2200 | 9,14 | 15 965 | 65,08 | 57,83 |
| 2300 | 9,19 | 16 881 | 65,49 | 58,16 |
| 2400 | 9,25 | 17 803 | 65,88 | 58,47 |
| 2500 | 9,30 | 18 731 | 66,26 | 58,77 |
| 2600 | 9,35 | 19 663 | 66,63 | 59,07 |
| 2700 | 9,41 | 20 601 | 66,98 | 59,35 |
| 2800 | 9,46 | 21 544 | 67,32 | 59,63 |
| 2900 | 9,50 | 22 492 | 67,66 | 59,91 |
| 3000 | 9,55 | 23 445 | 67,98 | 60,17 |

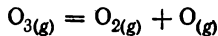
Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2075$.

Таблица IX.40. Термодинамические функции озона

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 9,378 | 0 | 57,082 | 57,082 |
| 400 | 10,455 | 1020 | 59,995 | 57,453 |
| 500 | 11,295 | 2100 | 62,422 | 58,218 |
| 600 | 11,916 | 3264 | 64,537 | 59,097 |
| 700 | 12,369 | 4479 | 66,412 | 60,012 |
| 800 | 12,705 | 5733 | 68,086 | 60,918 |
| 900 | 12,957 | 7017 | 69,598 | 61,800 |
| 1000 | 13,152 | 8322 | 70,972 | 62,649 |
| 1200 | 13,452 | 10 983 | 73,396 | 64,242 |
| 1400 | 13,611 | 13 686 | 75,481 | 65,703 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1600 | 13,743 | 16 422 | 77,308 | 67,041 |
| 1800 | 13,842 | 19 182 | 78,931 | 67,274 |
| 2000 | 13,923 | 21 960 | 80,395 | 69,414 |

считаны энтальпия атомизации озона, которая составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 144\,460$ кал/моль, и энтальпия реакции



$\Delta H_{298}^\circ = 25\,353$ кал/моль.

Термодинамические функции озона заимствованы из справочника [3], а величины S_T° рассчитаны из данных [3] при учете значения S_{298}° [19]. Термодинамические функции озона представлены в табл. IX.40,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dufek V., Brozek V., Petru F. Zur Existenz des Scandlummonoxides. — Mh. Chemie, 1969, 100, N 8, S. 1628—1630.
2. Gschneidner K. A., Kippenhan N., Mc Masters O. D. Thermochemistry of the rare-earth. — Iowa: Rare-earth inform. cent., 1973. — 67 p.
3. Selected values of the Thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al.—Ohio: Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
4. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, Ф. А. Кузнецов и др. — М.: Металлургия, 1975. — Т. 5. 260 с.
5. Böex M. Investigation of stucture transformation in refractorjes above 2000 C. — Sci. ceramics, 1968, 4, N 2, p. 217—231.
6. Семенов Г. А. Масс-спектрометрическое исследование испарения окиси скандия. — Журн. неорган. химии, 1965, 10, № 10, с. 2390—2391.
7. Weller W. W., King E. G. Low temperature heat capacities and entropies at 298, 15 K of the sesquioxides of scandium and cerium. — U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 1963, N 6245, p. 4.
8. Цагарейшвили Д. Ш., Яшвили Т. С., Гвелесиани Г. Г. Энтальпия и теплоемкость Sc_2O_3 при высоких температурах. — Сообщ. АН ГССР, 1968, 49, № 1, с. 175—180.
9. Pankratz L. B., Kelley K. K. Thermodynamic data for gallium and scandium sesquioxides. — U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 1963, № 6198, p. 1.
10. Holley C. E., Huber E. J., Baker F. B. The enthalpies, entropies and Gibbs energies of formation of rare-earth oxides. — In: Progress in the sciences and technology of rare-earths. New York: Pergamon press, 1968, v. 3, p. 343—433.
11. Ames L., Walsh P., White D. Rare-earths. IV. Dissociation energies of the gaseous monoxides of the rare earths. — J. Phys Chem., 1967, 71, N 8, p. 2707—2718.
12. Verhaegen G., Smoes S., Drowart J. Mass spectrometric determination of the dissociation energy of the molecules Sc_2 , Y_2 , La_2 , YLa . — J. Chem. Phys., 1964, 40, N 1, p. 239—241.
13. Condensation and evaporation of solids. — New York; Gordon and Breach, 1964. — 255 p.
14. Smoes S., Drowart J., Verhaegen G. Mass spectrometric study of gaseous oxides and suboxides of scandium, yttrium and lanthanum. — J. Chem. Phys., 1965, 43, N 2, p. 732—736.
15. Huber E. J., Fitzgibbon G. C., Head E. L., Holley C. E. The heat of formation of scandium oxide. — J. Phys. Chem., 1963, 67, N 9, p. 1731—1733.
16. Hultgren R., Orr R. L., Kelley K. K. Supplement to selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. — New York: Wiley, 1963. — 405 p.
17. Stull D. R., Prophet H. Thermochemical tables. — Second edition. — Washington: U. S. Gov. Print. Office, 1971. — 846 p.
18. Молекулярные постоянные неорганических соединений / К. С. Краснов, В. С. Тимошинин, Т. Г. Данилова, С. В. Хамдожко. — Л.; Химия, 1968. — 256 с.

19. *Карпетьянц М. Х., Карпетьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с.
20. *Travers J. G., Dellien J., Hepler L. G.* Scandium: thermodynamics properties, chemical equilibria and standard potentials. — *Thermochim. acta*, 1976, 15, N 1, 89—104.
21. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1975. — 534 с.
22. *Эллиот Р. Н.* Структуры двойных сплавов; в 2-х т. — М.: Металлургия, 1970—1973. — Т. 1—2.
23. *Вол А. Е., Казан И. К.* Строение и свойства двойных металлических систем. — М.: Наука, 1976. — 814 с.
24. *Бархатов Л. С., Королева В. В.* Измерение теплот фазовых переходов и энтальпии окиси иттрия до 3000 К. — В кн.: Седьмая Всесоюз. конф. по калориметрии: (Расшир. тез. докл.), Черноголовка, 1977, с. 345—348.
25. *Goldstein H. W., Neilson E. F., Walsh P. N., White D.* The heat capacities of yttrium oxide (Y_2O_3), lanthanum oxide (La_2O_3) and neodymium oxide (Nd_2O_3) from 16 to 300 K. — *J. Phys. Chem.*, 1959, 63, N8, p. 1445—1449.
26. *Pankratz L. B., King E. G., Kelley K. K.* High temperature heat contents and entropies of sesquioxides of europium, neodymium, samarium and ittrium. — *U. S. Bur. Mines Repts. Invest.* N 6033, 1962. — 15 p.
27. *White D., Walsh P. N., Ames L., Goldstein H.* Thermodynamics of vaporization of the rare earth oxides at elevated temperatures; dissociation energies of the gaseous monoxides. — In: Thermodynamics of nuclear materials. Vienna: Atom. energy agency, 1962, p. 417—443.
28. *Walsh P., Goldstein H., White D.* Vaporization of rare-earth oxides. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1960, 43, N 5, p. 229—232.
29. *Ackermann R., Rauh E., Thorn R.* Thermodynamic properties of gaseous yttrium monoxide; Correlation of bonding in group III transition metals monoxides. — *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, N 3, p. 883—889.
30. *Trevisan G., Depaus R.* Non congruent vaporization of some rare earth oxides. — *Z. Naturforsch. A*, 1973, N 1, S. 37—45.
31. *Lin Ming B., Wahlberg P. G.* Knudsen effusion and mass-spectrometric studies of the vaporization of $Y_2O_3(g)$. Dissociation energy of $YO(g)$ — *High Temp. Sci.*, 1974, 6, N 3, p. 179—184.
32. *Ackermann R. J., Rauh E. G., Walters R. R.* Thermodynamic study of the system yttrium-yttrium sesquioxide: A refinement of the vapor pressure of yttrium. — *J. Chem. Thermodyn.*, 1970, 2, N 1, p. 139.
33. *Ackermann R. J., Rauh E. G.* The thermodynamic properties of substoichiometric yttrium sesquioxide. — *J. Chem. Thermodyn.*, 1973, 5, N 3, p. 331—335.
34. *Foix M., Traverse S.* Etude a haute temperature des transformations allotropiques des sesquioxides de terbium de dysprosium et d'holmium. — *Compts Rendus*, 1965, 260, N 13—14, S. 3670—3673.
35. *Huber E. J., Head E. L., Holley C. E.* The heat of combustion of yttrium. — *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, N 4, p. 497—498.
36. *Юдин Б. Ф., Могилевский В. И., Полонский Ю. А., Лапшин С. А.* Термодинамика диссоциативного испарения Y_2O_3 и Sc_2O_3 . — *Журн. прикл. химии*, 1976, 49, N 4, с. 776—780.
37. *Казенас Е. К., Чижиков Д. М.* Давление и состав пара над оксидами химических элементов. — М.: Наука, 1976. — 342 с.
38. *Энергии разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др.* — М.: Наука, 1974. — 351 с.
39. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В.* Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. — Киев: Наук. думка, 1971. — 168 с.
40. *King E. G., Weller W. W., Pankratz L. B.* Thermodynamic data for lanthanum sesquioxide. — *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.*, N 5857, 1961. — 8 p.
41. *Juscite B. H., Westrum E. F.* Thermophysical properties of lanthanide oxides. I. Heat capacities, thermodynamic properties and some energy levels of lanthanum (III) and neodymium (III) oxides from 5 to 350 K. — *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, N 3, p. 339—345.
42. *Blomeke J. O., Ziegler W. T.* The heat content, specific heat and entropy of La_2O_3 , Pr_2O_3 , and Nd_2O_3 between 30 and 900 K. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, N 5, p. 5099—5102.
43. *Яшвили Т. С., Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г.* Энтальпия и энтропия полоторных оксидов лантана и лютеция при высоких температурах. — *Теплофизика высоких температур*, 1968, 6, № 5, с. 817—820.
44. *Гшнейднер К. А.* Сплавы редкоземельных металлов. — М.: Мир, 1965. — 427 с.
45. *Goldstein H. W., Walsh P. N., White D.* Rare earths. I. Vaporization of La_2O_3 and Nd_2O_3 ; dissociation energies of gaseous LaO and NdO . — *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, N 8, p. 1400—1404.
46. *Chupka W. A., Indhran M. C., Porter R. F.* Dissociation energy of gaseous LaO — *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, N 4, p. 792—794.
47. *Семенов Г. А.* Исследование процессов испарения оксидов масс-спектрометрическим методом. — В кн.: Силикаты и окислы в химии высоких температур. М.: Химия, 1963, с. 228—232.

48. *Щукарев С. А., Семенов Г. А.* Масс-спектрометрическое изучение состава пара над оксидами редкоземельных элементов.— Докл. АН СССР, 1961, 141, № 3, с. 652—654.
49. *Panish M. B.* Vaporization of the rare earth oxides.— J. Chem. Phys., 1961, 34, N 6, p. 2197—2198.
50. *Panish M. B.* Vaporization of several rare earth oxides.— J. Chem. Phys., 1961, 34, N 3, p. 1079—1080.
51. *Goldstein H. W., Walsh P. N., White D.* The use of tantalum Knudsen cells in high temperature thermodynamic studies of oxides.— J. Phys., Chem., 1960, 64, N 8, p. 1087—1092.
52. *Ackermann R. J., Rauh E. G.* A high temperature study of the stoichiometry, phase behaviour, vaporization characteristics and thermodynamic properties of the lanthanum + oxygen system.— J. Chem., Thermodyn., 1971, 3, N 4, p. 445—460.
53. *Drowart J., Pattoret A., Smoes S.* Mass-spectrometric studies of the vaporization of refractory compounds.— Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967, 8, N 1, p. 67—89.
54. *Coppens P., Smoes S., Drowart J.* Mass-spectrometric determination of the dissociation energies of the molecules GeS, ScS, YS, LaS and CeS.— Trans. Faraday Soc., 1967, 63, N 9, p. 2140—2148.
55. *Benezech G., Föex M.* Mesures des pressions de vapeur du oxydes de lanthanides entre 2000 et 2400 C.— Compts. Rendus, 1969, 268, N 26, p. 2315—2318.
56. *Fitzgibbon G. C., Holley C. E., Wadso J.* The heat of formation of lanthanum oxide.— J. Phys. Chem., 1965, 69, N 7, p. 2464—2466.
57. *Hepler L. G., Singh P. P.* Lanthanum: thermodynamic properties, chemical equilibria and standard potentials.— Thermochim. acta, 1976, 16, N 1, p. 95—114.
58. *Justice B. H., Westrum E. F.* Thermophysical properties of the lanthanide oxides. V. Heat capacity, thermodynamic properties and energy levels of cerium (III) oxide.— J. Phys. Chem., 1969, 73, N 11, p. 1959—1962.
59. *Кузнецов Ф. А., Белый В. И., Резухина Т. Н., Герасимов Я. И.* Термодинамические свойства оксидов церия.— Докл. АН СССР, 1961, 139, № 6, с. 642—645.
60. *Кузнецов Ф. А., Резухина Т. Н.* Высокотемпературная теплоемкость полуперторной окиси церия.— Журн. физ. химии, 1961, 35, № 4, с. 956.
61. *Pankratz L. B., Kelley K. K.* High temperature heat contents and entropies of sesquioxides of lutetium, dysprosium and cerium.— U. S. Bur. Mines Rept. Invest., N 6248.— 7 p.
62. *Walsh P. N., Dever D. F., White D.* Rare earths: A mass-spectrometric investigation of the isomolecular oxygen-exchange reactions of lanthanum, cerium, praseodimium and neodymium with their monoxides.— J. Phys. Chem., 1961, 65, N 8, p. 1410—1414.
63. *Физико-химические свойства оксидов* / Г. В. Самсонов, Т. Г. Буланкова, А. Л. Бурьякина и др.— М.: Металлургия, 1969.— 456 с.
64. *Ackermann R. J., Rauh E. G.* A high temperature study of stoichiometry, phase behaviour, vaporization characteristics and thermodynamic properties of the cerium + oxygen system.— J. Chem. Thermodyn., 1971, 3, N 5, p. 609—624.
65. *Baker F. B., Holley C. E.* Enthalpy of formation of cerium sesquioxide.— J. Chem. and Eng. Data, 1968, 13, N 2, p. 405—407.
66. *Westrum E. F., Beale A. F.* Heat capacities and chemical thermodynamics of cerium (III) fluoride and cerium (IV) oxide from 5 to 300 K.— J. Phys. Chem., 1961, 65, N 1, p. 353—355.
67. *Кузнецов Ф. А., Резухина Т. Н.* Теплоемкость двуокиси церия при высоких температурах.— Журн. физ. химии, 1960, 34, № 11, с. 2467—2468.
68. *Яшовили Т. С., Цагарейшвили Д. Ш., Гюелесиани Г. Г.* Энтальпия и теплоемкость полуперторной окиси иттрия и двуокиси церия при высоких температурах.— Собщ. АН СССР, 1967, 46, № 2, с. 409—413.
69. *King E. G., Christiansen A. U.* High temperature heat contents and entropies of cerium dioxide and columbium dioxide.— U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 1961, N 5789, p. 1.
70. *Mezaki R., Tilleux F. W., Jambois T. F., Margrave J. L.* High temperature thermodynamic functions for refractory compounds.— In: Advances in thermophysical properties at extreme temperatures and pressures. Indiana: Purdue Univ., 1965.— 138 p.
71. *Sorönsen O. T.* Thermodynamic studies of the phase relationships of nonstoichiometric cerium oxides at higher temperatures.— J. Solid State Chem., 1976, 18, N 3, p. 217—233.
72. *Piacente V., Bard G., Malaspina L., Desideri A.* Dissociation energy of CeO₂ and Ce₂O₃ molecules.— J. Chem. Phys., 1973, 59, N 1, p. 31—36.
73. *Brauer G., Gingerich K., Holdschmidt U.* Über die Oxyde des Cers. IV Die Sauerstoffzeretzungsdrukke im System der Ceroyde.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, 16, N 1/2, p. 77—86.
74. *Huber E. J., Holley C. E.* The heat of combustion of cerium.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 9, p. 5645—5647.
75. *Baker F. B., Huber E. J., Holley C. E., Krikorian N. H.* Enthalpies of formation of cerium dioxide, cerium sesquicarbide and cerium dicarbide.— J. Chem. Thermodyn., 1971, 3, N 1, p. 77—79.

76. *Balducci G., De Maria G., Guldo M. J.* Mass spectrometric determination of the dissociation energy of $\text{EuC}_2(\text{g})$.— *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, N 4, p. 1431—1433.
77. *Staley H. G., Norman J. L.* Mass-spectrometric knudsen-cell study of the gaseous oxides of cerium and praseodymium. — *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1969, 2, N 1, p. 35—38.
78. *Кузнецов Ф. А., Резухина Т. Н.* Термодинамические свойства окислов празеодима.— *Журн. физ. химии*, 1962, 36, № 6, с. 1364—1367.
79. *Pankratz L. B.* High temperature heat contents and entropies of two praseodymium oxides and three terbium oxides.— *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.*, N 6781, 1966,— 10 p.
80. *Stubblefield C. T., Eick H., Eyring L.* Praseodymium oxides. III. The heats of formation of several oxides.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, N 7, p. 3018—3020.
81. *Fitzgibbon G. C., Huber E. J., Charles C. E.* The enthalpies of formation of Pr_2O_3 (hexagonal), Pr_2O_3 (cubic) and $\text{PrO}_{1,833}$. — *Rev. chim. minér.*, 1973, 10, N 1/2, p. 10—16.
82. *Westrum E. F., Gronvold F.* Chemical thermodynamics of the actinide element chalcogenides.— In: *Thermodynamics of nuclear materials*. Vienna: Intern. atomic energy agency, 1962, p. 3—37.
83. *Ferguson R., Guth E., Eyring L.* Vaporization of rare-earth oxides.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 16, N 15, p. 3890—3892.
84. *Ferguson R., Guth E., Eyring L.* Vaporization of rare-earth oxides.— *Ceram. Abstr.* 1957, N 2, p. 256.
85. *Pupp C., Gingerich K. A.* Mass-spectrometric determination of the heats of atomization of NdO_2 , NdBO and NdBO_2 and upper values of dissociation energies of NdAg and Nd_2 .— *Chem. Phys.*, 1971, 54, N 8, p. 3380—3384.
86. *Финогенов А. Д., Семёнокоч С. А.* Стандартные энтропии редкоземельных металлов и их халькогенидов.— В кн.: *Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов*. Минск: Наука и техника, 1973, с. 238—247.
87. *Huber E. J., Holley C. E.* The heat of combustion of neodymium.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, N 12, p. 5530—5531.
88. *Fitzgibbon G. C., Pavone D., Holley C. B.* Enthalpies of solution and of formation of several oxides.— *J. Chem. and Eng. Data*, 1968, 13, N 1, p. 63—65.
89. *Bist V. M. S., Kumar J., Srivastava O. N.* On the existence and structure of gadolinium and samarium monoxides and their related lower oxides.— *Phys. state solidi A*, 1972, 14, N 1, p. 197—206.
90. *McCarthy G. J., White W. B.* On the stabilities of the lower oxides of the rare earths.— *J. Less-Common Metals*, 1970, 22, N 4, p. 409—417.
91. *Justice B. H., Westrum E. F.* Thermophysical properties of the lanthanide oxides. II. Heat capacities, thermodynamic properties and some energy levels of samarium (III), gadolinium (III) and yttrium (III) oxides from 10 to 350K.— *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, N 3, p. 345—351.
92. *Геелесиани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Яшевили Т. С.* Энтальпия и теплоемкость полупрозрачных окислов самария и европия при высоких температурах.— *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, 1968, 4, № 4, с. 553—556.
93. *Hoekstra H. R.* Phase relations in the rare-earth sesquioxides at high pressure.— *Inorg. Chem.*, 1966, 5, N 5, p. 754—757.
94. *Baker F. B., Fitzgibbon G. C., Pavone D. et al.* Enthalpies of formation of Sm_2O_3 (monoclinic) and Sm_2O_3 (cubic).— *J. Chem. Thermodyn.*, 1972, 4, N 4, p. 621—636.
95. *Геелесиани Г. Г., Яшевили Т. С.* Стандартная теплота образования полупрозрачных окислов лантана и самария.— *Журн. неорган. химии*, 1967, 12, № 12, с. 3233—3236.
96. *Huber E. J., Matthews O. O., Holley C. E.* Heat combustion of samarium.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, N 11, p. 6493—6494.
97. *Bärnighausen H.* Crystal structures $\text{Eu}-\text{O}$.— *Z. prakt. Chem.*, 1966, 34, N 1, S. 1—6.
98. *Reed T. B., Fahey R. E., Strauss A. J.* Sealed crucible technique for thermal analysis of volatile compounds up to 2500 C: melting point of EuO , EuS , EuSe and EuTe .— *J. Cryst. Growth*, 1972, 15, N 3, p. 174—178.
99. *Bedford R. G., Catalano E.* Investigations into the $\text{Eu}-\text{Eu}_2\text{O}_3$, the $\text{Eu}-\text{Pt}-\text{Eu}_2\text{O}_3$, the $\text{Sm}-\text{Sm}_2\text{O}_3$, and the $\text{Yb}-\text{Yb}_2\text{O}_3$ systems.— *J. Solid State Chem.*, 1971, 3, N 1, p. 112—124.
100. *Shaffer M. W., Torrance J. B., Penney T.* Relationships of crystal growth parameters to the stoichiometry of EuO determined by I. R. and conductivity measurements.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1972, 33, N 8, p. 2251—2266.
101. *Henderson A. J., Brown G. R., Reed T. B., Meyer H. J.* Specific heat of EuO .— *Appl. Phys.*, 1970, 41, N 3, p. 946—947.
102. *Борухович А. С., Бамбуров В. Г., Гельд П. В., Маруня М. С., Игнатьева Н. И.* Теплоемкость и магнитный фазовый переход $\text{EuO}_{1,05}$.— *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, 1975, 11, № 9, с. 1604—1608.
103. *Haschke J. M., Eick H. A.* The vaporization thermodynamics of europium monoxide.— *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, N 2, p. 374—377.

104. *Huber E. J., Holley C. E.* Enthalpy of formation of europium monoxide.— *J. Chem. Thermodyn.*, 1969, 1, N 2, p. 301—304.
105. *Bärnighausen H., Brauer G.* Europium oxide Eu_2O_3 .— *Acta crystallogr.*, 1962, 15, N 10, p. 1059—1060.
106. *Haschke J. M., Eick H. A.* The vaporization thermodynamics of trieuropium tetraoxide.— *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, N 12, p. 4235—4239.
107. *Цагарейшвили Д. Ш., Гелесиани Г. Г.* Энтальпия и теплоемкость оксидов редкоземельных металлов.— *Журн. неорган. химии*, 1965, 10, № 2, с. 319—321.
108. *Fitzgibbon G. C., Huber E. J., Holley C. E.* Enthalpy of formation of europium sesquioxide.— *J. Chem. Thermodyn.*, 1972, 4, N 2, p. 349—358.
109. *Цагарейшвили Д. Ш., Гелесиани Г. Г., Яшвили Т. С.* Энтальпия и теплоемкость полупрозрачной окиси гадолиния при высоких температурах.— *Журн. физ. химии*, 1969, 43, с. 882—885.
110. *Meisser D. R.* Vapor pressure of Gd_2O_3 from 2350 to 2590 K.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1967, 50, N 12, p. 665—666.
111. *Smoes S., Coppens P., Bergman C., Drowart J.* Mass-spectrometric determination of the dissociation energies of the gaseous rare earth monosulfides.— *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 65, N 6, p. 682—685.
112. *Huber E. J., Holley C. E.* The heat of combustion of gadolinium.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, N 7, p. 1444—1445.
113. *Guth E. D., Eyring L.* The terbium oxides. I. Dissociation pressure measurements: X-ray and differential thermal analyses.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 76, N 20, p. 5242—5245.
114. *Stubblefield C. T., Eick O. H., Eyring L.* Terbium oxides. II. The heat of formation of several oxides.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, N 16, p. 3877—3879.
115. *Васильева И. А., Герасимов Я. И., Майорова А. Ф.* Термодинамические свойства нестехиометрической полтораокиси тербия при высоких температурах.— *Докл. АН СССР*, 1975, 224, № 6, с. 1338—1340.
116. *Fitzgibbon G. O., Holley C. E.* Enthalpies of solution and of formation of several terbium oxides.— *J. Chem. and Eng. Data*, 1968, 13, N 1, p. 63—65.
117. *Westrum E. F., Justice B. H.* Thermophysical properties of the lanthanide oxides. III. Heat capacities, thermodynamic properties and some energy levels of dysprosium (III), holmium (III) and erbium (III) oxides.— *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, N 3, p. 659—665.
118. *Huber E. J., Fitzgibbon G. C., Holley C. E.* Enthalpy of formation of dysprosium sesquioxide.— *J. Chem. Thermodyn.*, 1971, 3, N 5, p. 643—648.
119. *Huber E. J., Head E. L., Holley C. E.* The heats of combustion of dysprosium and ytterbium.— *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, N 10, p. 1457—1458.
120. *Pankratz L. B., King E. G.* High temperature heat contents and entropies of the sesquioxides of erbium, holmium, thulium and ytterbium.— *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.*, N 6175, 1963.— 7 p.
121. *Цагарейшвили Д. Ш., Гелесиани Г. Г.* Энтальпия и теплоемкость Ho_2O_3 при высоких температурах.— *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, 1971, 7, № 9, с. 1679—1680.
122. *Huber E. J., Head E. L., Holley C. E.* The heat of combustion of holmium.— *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, N 6, p. 1021.
123. *Цагарейшвили Д. Ш., Гелесиани Г. Г.* Высокотемпературная энтальпия и теплоемкость полупрозрачной окиси эрбия.— *Теплофизика высоких температур*, 1971, 9, № 3, с. 643—644.
124. *Huber E. J., Head E. L., Holley C. E.* The heat of combustion of erbium.— *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, N 7, p. 1582—1583.
125. *Justice B. H., Westrum E. F., Chang E., Radebaugh R.* Thermophysical properties of lanthanide oxides. IV. Heat capacities and thermodynamic properties of thulium (III) and lutetium (III) oxides. Electronic energy levels of several lanthanide ions.— *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, № 3, p. 333—340.
126. *Huber E. J., Head E. L., Holley C. E.* The heat of combustion of thulium.— *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, N 2, p. 379—381.
127. *Термические константы веществ; в 10-ти т.— М.: ВИНТИ*, 1978.— Т. [8. 563 с.
128. *Huber E. J., Head E. L., Holley C. E.* The heat of combustion of lutetium.— *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, N 11, p. 1768—1769.
129. *Stull D. R., Sinke G. C.* Thermodynamic properties of the elements.— *Washington: Amer. chem. soc.*, 1956.— 234 p.
130. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ; Справочник.— М.: АН СССР*, 1962.— Т. 2, 1162 с.
131. *McMasters O. D., Gschneidner K. A., Kaldts E., Sampietro G.* High temperature enthalpies and standard Gibbs free energies of formation of the europium chalcogenides EuO , EuS , EuSe and EuTe .— *J. Chem. Thermodyn.*, 1974, 6, N 9, p. 845—857.
132. *Teaney D. T., Moruzzi V. L.* Specific heats of pure EuO and EuS , impure Eu and Ba .— *In: Les elements des terres rares. Paris: Centre nat. rech. sci.* 1970, p. 131—149.
133. *Murad E., Hildenbrand D. L.* Thermochemical properties of gaseous EuO .— *J. Chem. Phys.*, 1976, 65, N 8, p. 3250—3256.

Среди сульфидов редкоземельных металлов, скандия и иттрия установлено существование соединений типа LnS , Ln_2S_4 , Ln_3F_7 , Ln_2S_3 , Ln_4S_7 , Ln_2S_2 . Описание кристаллических структур и фазовых составов этих соединений приведено в работах [1—7, 15—17, 42, 72, 73, 88, 79, 94—96]. Термодинамические свойства наиболее полно изучены для моносulfидов — для большинства из них известны экспериментальные данные по теплоемкости, энтальпии, энтропии, составу и давлению паров, энтальпиям реакций испарения, образования, энергиям диссоциации газообразных молекул. Термодинамические функции большей части твердых моносulfидов рассчитаны авторами исходя из оценки температурной зависимости теплоемкости. Функции газообразных моносulfидов от лантана до гадолиния рассчитаны авторами при оценке молекулярных постоянных на основании модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор, а от тербия до лютеция — заимствованы из справочника Миллса.

Для некоторых полуторных сульфидов известны экспериментальные данные, преимущественно по измерениям теплоемкости, энтальпии, определению энтальпии образования; значительная часть термодинамических свойств определена в результате различных оценочных расчетов. Для сульфидов других составов, за редким исключением, известны лишь результаты оценок стандартной энтропии и энтальпии образования.

В данном разделе представлены описания кристаллических структур лишь тех соединений, для которых известны термодинамические свойства.

СУЛЬФИДЫ СКАНДИЯ

Конденсированное состояние

Моносulfид скандия * (ScS). Молекулярный вес 77,020.

Структура. Моносulfид скандия обладает структурой типа NaCl с периодом решетки $a = 5,19 \text{ \AA}$ [6].

Энтропия. Оценочное значение стандартной энтропии твердого моносulfида скандия приведено в справочнике [8] — $S_{298}^\circ = 13,5 \pm \pm 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, что в пределах погрешности согласуется с оценкой [7].

Состав пара. Масс-спектрометрические исследования испарения системы $\text{Sc} - \text{S}$ [7] показали, что пар над стехиометрическим моносulfидом скандия $\text{ScS}_{1,0}$ содержит только атомы скандия. По мере выдержки при вы-

* В этом разделе представлены также термодинамические свойства сульфидов скандия состава $\text{Sc}_{0,8065}\text{S}$.

соких температурах происходит переход к сульфиду состава $\text{Sc}_{0,8065}\text{S}$, в парах над которым обнаружены атомы скандия, серы и молекулы моносульфида.

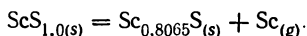
Давление компонентов пара над сульфидом $\text{Sc}_{0,8065}\text{S}$ в интервале температур 1600—2200 К описывается уравнениями

$$\lg P_{\text{Sc}} = -(26\,014 \pm 220)/T + (6,66 \pm 0,12),$$

$$\lg P_{\text{S}} = -(26\,103 \pm 250)/T + (6,87 \pm 0,11),$$

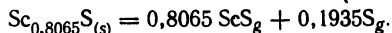
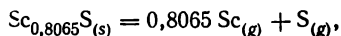
$$\lg P_{\text{ScS}} = -(26\,463 \pm 430)/T + (7,30 \pm 0,22).$$

Характеристики реакций. В работе [7] установлено, что моносульфид скандия $\text{ScS}_{1,0}$ испаряется инконгруэнтно в соответствии с реакцией



Энтальпия этой реакции $\Delta H_{2035}^{\circ} = -17\,500 \pm 2000$ кал, а изменение свободной энергии $\Delta G_{2035}^{\circ} = -6900 \pm 1000$ кал.

Сульфид скандия состава $\text{Sc}_{0,8065}\text{S}$ испаряется конгруэнтно в соответствии с реакциями



Энтальпии этих реакций определены из данных по скорости испарения и масс-спектрометрических данных и в среднем составляют: для первой реакции $\Delta H_{293}^{\circ} = 222\,700 \pm 4500$ кал, для второй — $\Delta H_{298}^{\circ} = 132\,100 \pm \pm 4500$ кал.

В работе [7] также рассчитаны энтальпия атомизации $\text{ScS}_{1,0}$ — $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 240\,300 \pm 300$ кал/моль и энтальпия образования $\text{ScS}_{1,0}$ — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -82\,800 \pm 3500$ кал/моль. Последняя величина значительно отличается от оценки [8] ($\Delta H_{f,298}^{\circ} = -108\,000 \pm 10\,000$ кал/моль).

Термодинамические функции. Значения энтальпии и энтропии сульфидов $\text{Sc}_{0,8065}\text{S}$ и $\text{ScS}_{1,0}$ оценены в работе [7] при средних температурах опытов:

| Функция | $\text{Sc}_{0,8065}\text{S}$ | $\text{ScS}_{1,0}$ |
|--------------------------------------|------------------------------|--------------------|
| $H_{2075}^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | 23 000 | 25 500 |
| $H_{2035}^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | 22 400 | 24 900 |
| $S_{2075}^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ | 24,2 | 26,8 |
| $S_{2035}^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ | 23,9 | 26,5 |
| S_{298}° | 11,8 | 12,7 |

Сульфид скандия (Sc_2S_3). Молекулярный вес 186,104.

Структура. Установлено [6], что полуторный сульфид скандия обладает ионной дефектной структурой на основе NaCl (орторомбическая $a = 10,41$; $b = 7,39$; $c = 22,05\text{\AA}$). $T_m = 2050 \pm 25$ К [6].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного сульфида скандия оценена в работе [9] — $S_{298}^{\circ} = 29,5 \pm 4,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Результаты приближенных оценок энтальпии образования полуторного сульфида скандия приведены в работах [8, 10]. Средняя величина $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -260\,000 \pm 30\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Моносουλфид скандия (ScS). Молекулярный вес 77,020.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносулфида скандия, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,828 + 0,06 \cdot 10^{-3}T - 0,74 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,01 \pm 0,05$ кал/моль · град.

Энтальпия. Энтальпия газообразного моносулфида скандия в интервале 298—2000 К оценена в работе [8], при этом $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2179 \pm \pm 30$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моносулфида скандия оценена в работе [8] — $S_{298}^{\circ} = 56,54 \pm 2$ кал/моль · град, что согласуется с величиной, приведенной в работе [14]. Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К рассчитаны в работе [8].

Характеристики реакций. Значения энергии диссоциации газообразного моносулфида скандия, определенные из данных масс-спектрометрических исследований испарения и при изучении обменных реакций в газовой фазе [7,11—13], удовлетворительно согласуются между собой. $D_0^{\circ} = 113\,400 \pm 2500$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 114\,500$ кал/моль). Энтальпия образования газообразного моносулфида скандия, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 42\,800$ кал/моль, что согласуется с величиной, приведенной в работе [14]. Свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 31\,300$ кал/моль [14].

Термодинамические функции (табл. X.1). Значения термодинамических функций газообразного моносулфида скандия заимствованы из справочника [8].

СУЛЬФИДЫ ИТРИЯ

Конденсированное состояние

Моносулфид иттрия (YS). Молекулярный вес 120,970.

Структура. Моносулфид иттрия кристаллизуется в структурном типе NaCl с периодом решетки $a = 5,493$ Å. По данным работы [16], моносулфид иттрия при высоких температурах имеет область гомогенности в пределах $YS_{1,0} - YS_{0,75}$, при этом период решетки уменьшается с 5,493 до 5,442 Å. Значение температуры плавления моносулфида иттрия приведено в работах [1—5, 15, 17] — $T_m = 2333$ К.

Энтропия. Оценочное значение стандартной энтропии твердого моносулфида иттрия приведено в работе [22] — $S_{298}^{\circ} = 12,54 \pm 2$ кал/моль × × град, а в работе [8] $S_{298}^{\circ} = 16,0$ кал/моль · град. Там же оценено значение — $(G_{2200}^{\circ} - H_{298}^{\circ})/2200 = 29,7 \pm 2$ кал/моль · град.

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями [18, 19] установлено, что пар над твердым моносulfидом иттрия содержит молекулы моносulfида и атомы иттрия и серы.

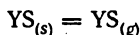
Давление компонентов пара в интервале 2050—2352 К описывается уравнениями

$$\lg P_{YS} = -(31\,230 \pm 170)/T + (7,973 \pm 0,077),$$

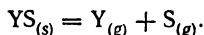
$$\lg P_Y = -(30\,720 \pm 320)/T + (7,888 \pm 0,146)$$

$$\lg P_S = -(29\,100 \pm 350)/T + (6,398 \pm 0,161).$$

Характеристики реакций. В работах [18—20] установлено, что моносulfид иттрия испаряется конгруэнтно в соответствии с реакциями сублимации



и атомизации



Энтальпии и энтропии этих реакций при средних температурах опытов определены в работе [18] по второму и третьему законам термодинамики и в среднем составляют $\Delta H_{sub,2250}^\circ = 143\,800 \pm 4000$ кал/моль и $\Delta S_{sub,2250}^\circ = 36,9 \pm 3,0$ кал/моль · град; $\Delta H_{at,2250}^\circ = 273\,600 \pm 4000$ кал/моль и $\Delta S_{at,2250}^\circ = 65,5 \pm 3$ кал/моль · град.

Стандартное значение энтальпии сублимации приведено в работе [8] и составляет $\Delta H_{sub,298}^\circ = 149\,400 \pm 5000$ кал/моль.

Изменение свободной энергии реакции сублимации в интервале 2097—2352 К описывается уравнением [20]

$$\Delta G_T^\circ = 142\,900 - 36,65 \cdot T \text{ кал/моль},$$

а реакции атомизации в этом же интервале

$$\Delta G_T^\circ = 273\,800 - 64,92 \cdot T \text{ кал/моль}.$$

Значение энтальпии образования твердого моносulfида иттрия $\Delta H_{f,298}^\circ = -125\,420 \pm 4500$ кал/моль [11], более чем на 10% превышает величину, рассчитанную в работах [18, 20]. Свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^\circ = -117\,810 \pm 5000$ кал/моль [22].

Термодинамические функции (табл. X.2). Термодинамические функции твердого моносulfида иттрия рассчитаны из данных по энтальпии и свободной энергии образования этого соединения, табулированных в работе [22] в температурном интервале 298—2333 К.

Необходимые для расчетов термодинамические функции иттрия и серы заимствованы из справочника [21].

Сульфид иттрия (Y_2S_3). Молекулярный вес 274,004.

Структура. Полуторный сульфид иттрия имеет моноклинную структуру (δ - Y_2S_3) с параметрами решетки $a = 17,520$; $b = 4,019$; $c = 10,170$ Å; $\beta = 98^\circ 64'$. В работе [2] приведены сведения о существовании полиморфной модификации γ - Y_2S_3 кубической решеткой типа Th_3P_4 ($a = 8,306$ Å). $T_m = 2173$ К.

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного сульфид иттрия оценена в работе [8] — $S_{298}^\circ = 34,0 \pm 4,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного сульфид иттрия оценена в работах [8, 10, 23]. Средняя величина $\Delta H_{f,298}^\circ = -286\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Моносulfид иттрия (YS). Молекулярный вес 120,970.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносulfида иттрия, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнениями $C_p = 8,866 + 0,04 T \cdot 10^{-3} - 0,64 \cdot 10^5 T^{-2}$ кал/моль · град, а $C_{p,298} = 8,16$ кал/моль · град.

Энтальпия. Энтальпия газообразного моносulfида иттрия в интервале 298—2000 К оценена в работе [8], при этом $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2205 \pm 50$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моносulfида иттрия оценена в работе [8] — $S_{298}^{\circ} = 58,53 \pm 0,50$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Значения энергии диссоциации газообразного моносulfида иттрия, определенные из данных по исследованию испарения и обменных реакций в газовой фазе [12, 13, 18—20, 24], удовлетворительно согласуются между собой и в среднем $D_0^{\circ} = 125\,200 \pm 3000$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 126\,200$ кал/моль). Энтальпия образования газообразного моносulfида $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 41\,200 \pm 3000$ кал/моль [8].

Термодинамические функции (табл. X.3). Значения термодинамических функций газообразного моносulfида иттрия заимствованы из справочника [8].

СУЛЬФИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Моносulfид лантана (LaS). Молекулярный вес 170,974.

Структура. Моносulfид лантана имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом $a = 5,854 \pm 0,003$ Å. По данным работы [16], моносulfид лантана при высоких температурах имеет область гомогенности в пределах $\text{LaS}_{1,0} - \text{LaS}_{0,75}$, при этом период решетки остается постоянным. Среднее значение температуры плавления моносulfида лантана, выведенное из данных [1—5, 22, 25], составляет $T_m = 2450 \pm 150$ К.

Теплоемкость. Теплоемкость твердого моносulfида лантана от 298 К до температуры плавления рассчитана в работе [26], при этом $C_{p,298} = 11,42 \pm 0,10$ кал/моль · град. Эти результаты с точностью до 3% согласуются с данными работы [8].

Энтальпия. Энтальпия твердого моносulfида лантана от 298 К до температуры плавления рассчитана в работе [26], при этом $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2380 \pm 30$ кал/моль. Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены также в работе [8].

Энтропия. Энтропия твердого моносulfида лантана от 298 К до температуры плавления рассчитана в работе [26], при этом $S_{298}^{\circ} = 16,0 \pm 0,10$ кал/моль · град. Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К рассчитаны также в работе [8].

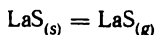
Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований и термодинамических расчетов [25, 27—35] установлено, что пар над твердым моносulfидом лантана состоит из атомов лантана и серы, а также молекул моносulfида. При отношении интенсивностей ионных токов $I_{\text{LaS}^+}/I_{\text{La}^+} =$

$= 2 \div 3$, $P_{\text{LaS}}/P_{\text{La}} = 20 \div 25$ в температурном интервале 1822—2250 К [32, 35], что согласуется с данными [27, 28].

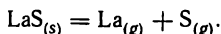
Давление пара моносульфида лантана в температурном интервале 2012—2490 К описывается уравнением [27]

$$\lg P = -(28\,730 \pm 210)/T + (7,365 \pm 0,094).$$

Характеристики реакций. Масс-спектрометрические опыты и анализ твердой фазы позволили установить, что моносульфид лантана испаряется конгруэнтно в соответствии с реакциями сублимации



и атомизации



Энтальпия сублимации, определенная в работах [30—35], $\Delta H_{\text{sub},298}^{\circ} = 140\,400 \pm 3200$ ккал/моль, удовлетворительно согласуется с данными работ [27, 28]. Энтальпия атомизации твердого моносульфида лантана $\Delta H_{\text{at},298}^{\circ} = 279\,500 \pm 4400$ ккал/моль [30—35].

Значения энтальпии образования, определенные из данных по исследованию испарения, калориметрическими методами и термодинамическими расчетами [8, 17, 25, 27—30], удовлетворительно согласуются между собой: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -111\,300 \pm 2000$ ккал/моль. Свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -109\,000$ ккал/моль [38].

Термодинамические функции (табл. X.4) Термодинамические функции твердого моносульфида лантана рассчитаны в работе [26].

Сульфид лантана (La_3S_4). Молекулярный вес 544,986.

Структура. Сульфид лантана La_3S_4 имеет объемноцентрированную кубическую решетку типа Th_3P_4 , $a = 8,730$ Å [1—5]. По данным [2, 5], La_3S_4 образует непрерывный ряд твердых растворов с $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$. Температура плавления $T_m = 2373 \pm 50$ К [4, 5].

Характеристики реакций. Энтальпия атомизации La_3S_4 , рассчитанная в работе [36], составляет $\Delta H_{\text{at},298}^{\circ} = 971\,200$ ккал/моль.

Величина энтальпии образования La_3S_4 приведена в справочнике [17] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -401\,000$ ккал/моль.

Сульфид лантана (La_2S_3). Молекулярный вес 374,012.

Структура. Полуторный сульфид лантана имеет три полиморфные модификации — α , β и γ ; $T_{tr}(\alpha - \beta) = 923$ К, $T_{tr}(\beta - \gamma) = 1573$ К, а γ -фаза устойчива при температурах выше 1573 К до температуры плавления.

Низкотемпературная фаза $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ имеет ромбическую структуру с периодом решетки $a = 7,584$, $b = 4,144$ и $c = 15,860$ Å [1, 2]. $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ имеет тетрагональную структуру с периодами $a = 15,57$; $c = 20,45$ Å; $c/a = 1,313$ [2]. $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ кристаллизуется в кубической структуре типа Th_3P_4 , $a = 8,731$ Å [2]. Температура плавления полуторного сульфида лантана $T_m = 2400 \pm 30$ К [1, 4, 5].

Теплоемкость. Теплоемкость полуторного сульфида лантана в интервале 13—300 К измерена в работе [40], при этом $C_{p,298} = 28,89 \pm \pm 0,10$ ккал/моль · град. Высокотемпературная теплоемкость полуторного сульфида лантана в интервале 298—2000 К, по оценке [8], описывается уравнением

$$C_p = 27,85 + 3,50 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ ккал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия. Энтальпия полупропорного сульфида лантана в интервале 298—2000 К оценена в работе [8], а значение $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 5784 \pm \pm 20$ кал/моль получено из данных по измерению низкотемпературной теплоемкости [40].

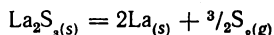
Энтропия. Энтропия полупропорного сульфида лантана в интервале 298—2000 К оценена в [8]. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 39,43 \pm \pm 0,10$ кал/моль · град вычислена из данных по низкотемпературной теплоемкости [40].

Характеристики реакций. Установлено [49], что при выдержке 1 ч в атмосфере азота при температурах 1301, 1353 и 1390 К полупропорный сульфид лантана теряет 0,8011, 1,7910 и 2,4230% от начального веса. Состав твердой фазы при этом не меняется.

Значение энтальпии образования полупропорного сульфида лантана экспериментально измерено калориметрическим методом в работе [36] $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -282\,000 \pm 4000$ кал/моль, что в пределах погрешности согласуется с данными работ [3, 4, 8, 17, 37, 38, 41]. Свободная энергия образования полупропорного сульфида лантана, рассчитанная в работе [38], $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -286\,000$ кал/моль, удовлетворительно согласуется с данными [36].

Энтальпия атомизации полупропорного сульфида лантана рассчитана в работе [36] — $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 683\,600$ кал/моль.

Величина энтальпии реакции



приведена в работе [42] — $\Delta H_{298}^{\circ} = 330\,260 \pm 2000$ кал.

Термодинамические функции (табл. X.5). Значения термодинамических функций твердого полупропорного сульфида заимствованы из справочника [8].

Дисульфид лантана (LaS₂). Молекулярный вес 203,038.

Структура. Дисульфид лантана имеет кубическую решетку с периодом $a = 8,20$ Å [1, 2, 5], при 1923 К плавится с диссоциацией [4, 5].

Энтропия. Стандартная энтропия дисульфида лантана оценена в работе [8] — $S_{298}^{\circ} = 21,5 \pm 3$ кал/моль · град и в пределах погрешности согласуется с величиной, приведенной в работе [43].

Характеристики реакций. Энтальпия образования дисульфида лантана $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -149\,000 \pm 8000$ кал/моль [41, 44]. Свободная энергия образования приведена в работах [4, 41, 43, 45] и в среднем составляет $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -150\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Энтальпия атомизации дисульфида лантана, по данным [36], составляет $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 377\,810$ кал/моль.

Идеальный газ

Моносουλфид лантана (LaS). Молекулярный вес 170,974.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносулфида лантана, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,857 + 0,043 \cdot 10^{-3}T - 0,573 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,22 \pm 0,10$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ от 298 до 2500 К оценены в работе [46], а $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К — в работе [8].

Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2280 \pm 50$ кал/моль [46] согласуется с данными [12, 27, 28]

Энтропия. Величина стандартной энтропии газообразного моносульфида лантана $S_{298}^{\circ} = 60,55 \pm 0,10$ кал/моль · град [46] согласуется с данными [8, 28]. Значения S_T° от 298 до 2500 К рассчитаны в работе [46], а $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К — в работе [8].

Характеристики реакций. Значения энергии диссоциации газообразного моносульфида лантана, определенные из данных по исследованию испарения и обменных реакций в газовой фазе [8, 12, 13, 24, 25, 27—35, 47, 48], удовлетворительно согласуются между собой и в среднем $D_0^{\circ} = 137\,500 \pm 2500$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 138\,300$ кал/моль). Энтальпия образования газообразного моносульфида лантана $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 30\,500$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. X.6). Термодинамические функции газообразного сульфида лантана, приведенные в таблице, рассчитаны в работе [46].

СУЛЬФИДЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид церия (CeS). Молекулярный вес 172,184.

Структура. Моносульфид церия кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl ($a = 5,770 \pm 0,005$ Å). По данным работы [16], моносульфид церия при высоких температурах имеет область гомогенности в пределах $CeS_{1,0} - CeS_{0,75}$, при этом период решетки остается постоянным. Моносульфид церия является наиболее тугоплавким из всех моносульфидов редкоземельных металлов — $T_m = 2723 \pm 50$ К [1—5, 25, 42].

Теплоемкость. Теплоемкость моносульфида церия, измеренная в интервале 448—1064 К [50], описывается уравнением

$$C_p = 10,15 + 6,26 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Эти данные удовлетворительно согласуются с результатами расчетов от 298 К до температуры плавления [26]. $C_{p,298} = 11,48 \pm 0,10$ кал/моль × × град [26], что согласуется с данными [8, 50, 51].

Энтальпия. Энтальпия твердого моносульфида церия в интервале 448—1064 К описывается уравнением

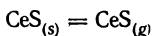
$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 10,15 T + 3,13 \cdot 10^{-3} T^2 - 3\,304 \text{ кал/моль.}$$

что удовлетворительно согласуется с результатами расчетов от 298 К до температуры плавления [26]. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2643 \pm 50$ кал/моль [26].

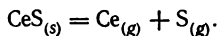
Энтропия. Значения энтропии твердого моносульфида церия от 298 до 2000 К рассчитаны в работе [8], а до температуры плавления — в работе [26], при этом $S_{298}^{\circ} = 17,61 \pm 0,50$ кал/моль · град.

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований и термодинамических расчетов [32, 35] установлено, что пар над твердым моносульфидом церия состоит из атомов церия, серы и молекул моносульфида. При отношении интенсивностей ионных токов $I_{CeS+}/I_{Ce+} = 1,4 \div \div 2,0$ отношение давлений $P_{CeS}/P_{Ce} = 4 \div 5$ в температурном интервале 2065 — 2358 К.

Характеристики реакций. По данным работ [32, 35], испарение твердого моносulfида церия идет в соответствии с реакциями сублимации



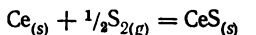
и атомизации



Энтальпия сублимации $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 150\,600 \pm 3400$ кал/моль, а атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 295\,100 \pm 3600$ кал/моль.

Энтальпия образования твердого моносulfида церия, рассчитанная из энтальпии атомизации— $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -118\,300$ кал/моль, совпадает с данными работы [52], но на 5—7% превышает величины, приведенные в работах [8, 36, 41].

В работе [53] расчетным путем определено изменение свободной энергии процесса



от парциального давления паров серы и вычислена температурная зависимость этой функции

$$\Delta G_T^{\circ} = (-133\,500 + 20T) \pm 5000 \text{ кал/моль.}$$

Термодинамические функции. Термодинамические функции твердого моносulfида церия, приведенные в табл. X.7, рассчитаны в работе [26].

Сульфид церия (Ce₃S₄). Молекулярный вес 548,616.

Структура. Сульфид церия Ce₃S₄ имеет кубическую решетку типа Th₃P₄. Значение периода решетки, по данным различных исследователей, колеблется от $a = 8,606$ до $a = 8,6722$ Å, что может быть связано с наличием области гомогенности Ce_{3-x}S₄ ($1,33 \leq S/\text{Ce} \leq 1,495$). Между Ce₃S₄ и Ce₂S₃ существует непрерывный ряд твердых растворов [2]. Между CeS и Ce₃S₄ существует эвтектика при $S/\text{Ce} = 1,14$, плавящаяся при 2273 К. Температура плавления Ce₃S₄ — $T_m = 2323 \pm 75$ К [1—5, 17].

Теплоемкость. Величина $C_{p,298} = 43 \pm 2$ кал/моль · град оценена сравнительным методом [8].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 61,0 \pm 3,0$ кал/моль · град оценена в работе [8].

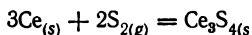
Характеристики реакций. Давление пара над твердым Ce₃S₄ при 1973 К составляет $1 \cdot 10^{-5}$ атм [44].

Значения энтальпии образования Ce₃S₄ приведены в работах [8, 17, 36, 41, 45], $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -395\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Свободная энергия образования Ce₃S_{4(s)} — $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -416\,700$ кал/моль [45].

Энтальпия атомизации Ce₃S₄, рассчитанная в работе [36], составляет $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 987\,700$ кал/моль.

Величина энтальпии реакции



приведена в работе [42] и составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = -483\,180$ кал.

Сульфид церия (Ce₂S₃). Молекулярный вес 376,432.

Структура. Полуторный сульфид церия имеет α-, β-, γ-модификации. $T_{tr}(\alpha - \beta) = 1423$ К, $T_{tr}(\beta - \gamma) = 1723$ К, а γ-фаза устойчива выше

1723 К до температуры плавления. α - Ce_2S_3 кристаллизуется в ромбической структуре типа α - La_2O_3 ($a = 7,513$; $b = 4,091$; $c = 15,715$ Å); β - Ce_2S_3 имеет кубическую решетку типа β - Nd_2S_3 с периодом $a = 20,3$ Å (в работе [1] приведены сведения, что β - Ce_2S_3 представляет собой сульфид состава Ce_2S_7 , кристаллизующийся в тетрагональной сингонии); γ - Ce_2S_3 имеет кубическую решетку типа Th_8P_4 ($a = 8,6173$ Å). Значения температуры плавления Ce_2S_3 приведены в работах [1—5,17] и в среднем $T_m = 2200 \pm 100$ К.

Теплоемкость. Теплоемкость полупрозрачного сульфида церия в интервале 51—298 К измерена в работе [51] при этом получено $C_{p,298} = 30,77$ кал/моль · град.

Температурная зависимость теплоемкости от 298 до 2000 К оценена в [8]

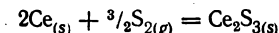
$$C_p = 29,86 + 3,04 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 6380 \pm 100$ кал/моль получена из данных по низкотемпературной теплоемкости [51], а значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены в работе [8].

Энтропия. Стандартная энтропия полупрозрачного сульфида церия $S_{298}^\circ = 43,1 \pm 0,4$ кал/моль · град рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости [51], что удовлетворительно согласуется с расчетами [54], а значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены в работе [8].

Характеристики реакций. Значения энтальпии образования полупрозрачного сульфида церия приведены в работах [3, 17, 36, 41, 45]. Среднее значение $\Delta H_{f,298}^\circ = -289\,000 \pm 10\,000$ кал/моль. Среднее значение свободной энергии образования, рассчитанное из данных [3, 41, 43, 45], составляет $-\Delta G_{f,298}^\circ = -290\,000 \pm 9000$ кал/моль.

Энтальпия атомизации полупрозрачного сульфида церия рассчитана в работе [36] — $\Delta H_{at,298}^\circ = 695\,880$ кал/моль. Величина энтальпии реакции



приведена в работе [42] — $\Delta H_{298}^\circ = -346\,760$ кал.

Термодинамические функции (табл. X.8). Значения термодинамических функций твердого полупрозрачного сульфида церия заимствованы из справочника [8].

Дисульфид церия (CeS_2). Молекулярный вес 20,248.

Структура. Дисульфид церия имеет кубическую структуру типа LaS_2 ($a = 8,12$ Å) и плавится при 1973 К [1—5,17].

Энтропия. Стандартная энтропия дисульфида церия $S_{298}^\circ = 22,0 \pm 3,0$ кал/моль · град, оцененная в работе [8], в пределах погрешности согласуется с данными [41, 44].

Характеристики реакции. Значения энтальпии и свободной энергии образования твердого дисульфида церия рассчитаны в работе [41] — $\Delta H_{f,298}^\circ = -146\,300 \pm 2000$ кал/моль и $\Delta G_{f,298}^\circ = -142\,400$ кал/моль что согласуется с данными [36].

Энтальпия атомизации дисульфида церия, по данным [36], составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 385\,250$ кал/моль.

Сульфид церия (Ce_2S). Молекулярный вес 312,304.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации сульфида церия Ce_2S определена масс-спектрометрическим методом в работе [102] — $D_0^\circ = 202\,000 \pm 10\,000$ кал/моль. На основании этой величины рассчитана энтальпия образования — $\Delta H_{f,0}^\circ = 62\,997 \pm 11\,000$ кал/моль.

Сульфид церия (Ce_2S_2). Молекулярный вес 344,368.

Характеристики реакций. На основании величины энергии диссоциации сульфида церия Ce_2S_2 , определенной масс-спектрометрическим методом [102], $D_0^\circ = 363\,000 \pm 8000$ кал/моль, рассчитана энтальпия образования — $\Delta H_{f,0}^\circ = -33\,318 \pm 9000$ кал/моль [103].

Моносульфид церия (CeS). Молекулярный вес 172, 184.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносульфида церия, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,87 + 0,038 \cdot 10^{-3}T - 0,624 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,18 \pm 0,10$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ для газообразного моносульфида церия от 298 до 2500 К оценены в работе [8].

Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2260 \pm 50$ кал/моль [46] согласуется с данными [8].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моносульфида церия оценена в работах [8,46]. По данным [46], $S_{298}^\circ = 59,03 \pm 0,10$ кал/моль × град. Значения S_T° от 298 до 2500 К рассчитаны в работе [46], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К — в работе [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносульфида церия определена из данных по масс-спектрометрическому исследованию испарения [32, 35] — $D_{298}^\circ = 144\,500 \pm 3500$ кал/моль.

Значения энергий диссоциации, определенные из данных по исследованию обменных реакций в газовой фазе [11, 12, 24, 48], на 5% ниже.

Энтальпия образования, рассчитанная из величины энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 32\,900$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моносульфида церия, приведенные в табл. X.9, рассчитаны в работе [46].

Сульфид церия (Ce_2S_3). Молекулярный вес 376,432.

Характеристики реакций. На основании величины энергии диссоциации сульфида Ce_2S_3 , определенной масс-спектрометрическим методом в работе [102], $D_0^\circ = 475\,000 \pm 11\,000$ кал/моль, рассчитана энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^\circ = -80\,633 \pm 12\,000$ кал/моль [103].

Сульфид церия (CeS_2). Молекулярный вес 204,248.

Характеристики реакций. Энтальпия образования газообразного дисульфида церия $\Delta H_{f,0}^\circ = -2500 \pm 12\,000$ кал/моль рассчитана в работе [103] на основании величины энергии диссоциации, определенной масс-спектрометрическим методом в работе [102], $D_0^\circ = 232\,000 \pm 12\,000$ кал/мол.

СУЛЬФИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Моносουλфид празеодима (PrS). Молекулярный вес 172,971.

Структура. Моносулфид празеодима кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl ($a=5,739 \text{ \AA}$). По данным работы [16], моносулфид празеодима при высоких температурах имеет область гомогенности в пределах $\text{PrS}_{1,0} - \text{PrS}_{0,75}$, при этом период решетки не изменяется. Температура плавления моносулфида празеодима $T_m = 2503 \text{ K}$.

Теплоемкость. Уравнение температурной зависимости теплоемкости твердого моносулфида празеодима получено из данных по измерению энтальпии в температурном интервале 1300—2000 K [55]

$$C_p = 12,42 + 1,052 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Значения теплоемкости от 298 до 2000 K при использовании этого уравнения рассчитаны в работе [8]. Приведенные выше данные удовлетворительно согласуются с результатами расчетов теплоемкости до температуры плавления [26, 56]. $C_{p,298} = 11,49 \pm 0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [26, 56].

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия моносулфида празеодима измерена в работах [55, 56] и в интервале 1300—2000 K описывается уравнением

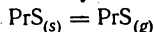
$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 12,421T + 0,526 \cdot 10^{-3} T^2 - 3606 \text{ кал/моль.}$$

Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$, рассчитанные от 298 K до температуры плавления [26, 56], согласуются с экспериментальными данными и расчетами [8] $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2800 \pm 50 \text{ кал/моль}$ [26, 56].

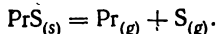
Энтропия. Стандартная энтропия моносулфида празеодима $S_{298}^\circ = 18,62 \pm 0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [26, 56], что согласуется с оценкой [8]. Значения S_T° от 298 K до температуры плавления рассчитаны в работах [26, 56], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ до 2000 K — в работе [8].

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований и термодинамических расчетов [25, 32, 36, 56—58] установлено, что пар над твердым моносулфидом празеодима состоит из атомов празеодима и серы, а также молекул моносулфида. При отношении интенсивностей ионных токов $I_{\text{PrS}^+}/I_{\text{Pr}^+} = 0,3 \div 0,5$ отношение давлений $P_{\text{PrS}}/P_{\text{Pr}} = 1,5 + 1,7$ в температурном интервале 1830 — 2283 K [32, 35, 57].

Характеристики реакций. На основании определения состава паров и анализа твердой фазы установлено [25, 32, 35, 56—58], что моносулфид празеодима испаряется по реакциям сублимации



и атомизации



Энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{sub},298}^\circ = 143\,200 \pm 1500 \text{ кал/моль}$, а энтальпия атомизации $\Delta H_{\text{at},298}^\circ = 269\,000 \pm 3500 \text{ кал/моль}$ [32, 35].

Энтальпия образования твердого моносулфида празеодима, рассчитанная из энтальпии атомизации, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -114\,000 \pm 3500 \text{ кал/моль}$, что удовлетворительно согласуется с данными [36, 39, 58]. Свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^\circ = -109\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль}$ [36].

Термодинамические функции. Термодинамические функции твердого моносulfида празеодима, приведенные в табл. X.10, рассчитаны в работе [26].

Сульфид празеодима (Pr_3S_4). Молекулярный вес 550,977.

Структура. Сульфид празеодима Pr_3S_4 имеет кубическую решетку типа Th_3P_4 с периодом решетки $a = 8,589 \text{ \AA}$. Pr_3S_4 имеет область гомогенности, подобно Ce_3S_4 [2]. Температура плавления $T_m = 2373 \pm 50 \text{ K}$.

Теплоемкость. Температурная зависимость теплоемкости оценена в работе [8] от 298 до 2000 K

$$C_p = 47,70 + 3,76 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 42,82 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ в интервале от 298 до 2000 K оценены в работе [8].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298} = 61,2 \pm 3,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [8].

Состав пара. Масс-спектрометрическими исследованиями [50] установлено, что пар над твердым Pr_3S_4 состоит из атомов празеодима, серы и молекул $\text{PrS}_{(g)}$. Отношение давлений $P_{\text{PrS}}/P_{\text{Pr}} = 1,5$. Давление компонентов пара в температурном интервале 1950—2104 K описывается уравнениями

$$\lg P_{\text{Pr}} = -28\,415/T + 7,323,$$

$$\lg P_{\text{S}} = -29\,320/T + 7,627,$$

$$\lg P_{\text{PrS}} = -29\,403/T + 7,677.$$

Характеристики реакций. Величина энтальпии атомизации



рассчитанная по второму закону из данных по исследованию конгруэнтного испарения Pr_3S_4 [59], удовлетворительно согласуется с данными [36] — $\Delta H_{at,298}^\circ = 920\,000 \text{ кал/моль}$. Рассчитанная из этой величины энтальпия образования также согласуется с данными [36] — $\Delta H_{f,298}^\circ = -391\,000 \text{ кал/моль}$.

Термодинамические функции (табл. X.11). Значения термодинамических функций твердого Pr_3S_4 заимствованы из справочника [8].

Сульфид празеодима (Pr_2S_3). Молекулярный вес 378,006.

Структура. Полуторный сульфид празеодима имеет α -, β - и γ -модификации. $T_{tr}(\alpha - \beta) = 1198 \text{ K}$, $T_{tr}(\beta - \gamma) = 1573 \pm 100 \text{ K}$, а γ -фаза устойчива выше $1573 \pm 100 \text{ K}$ до температуры плавления. α - Pr_2S_3 имеет ромбическую структуру типа α - La_2S_3 ($a = 7,472$, $b = 15,604$, $c = 4,05 \text{ \AA}$); β - Pr_2S_3 — кубическую структуру типа β - Nd_2S_3 с периодом $a = 19,95 \text{ \AA}$ (по данным, приведенным в работе [1], β - Pr_2S_3 представляет собой тетрагональный Pr_2S_7); γ - Pr_2S_3 имеет кубическую структуру типа Th_3P_4 ($a = 8,592 \text{ \AA}$). Температура плавления полуторного сульфида празеодима

$$T_m = 2268 \pm 20 \text{ K} [4, 5, 17].$$

Энтропия. Величина стандартной энтропии полуторного сульфида празеодима, оцененная в работе [54]. $S_{298}^\circ = 45,6 \pm 1,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ согласуется с данными [8,36].

Характеристики реакций. Экспериментально определенное значение энтальпии образования полуторного сульфида празеодима $\Delta H_{f,298}^\circ =$

$= -273\,000 \pm 4000$ кал/моль [36]. Свободная энергия образования $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -269\,000 \pm 4000$ кал/моль [36]. Результаты оценок [8] и [45] совпадают с этими значениями.

Энтальпия атомизации полуторного сульфида празеодима $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 646\,860$ кал/моль [36].

Дисульфид празеодима (PrS_2). Молекулярный вес 205,099.

Структура. Дисульфид празеодима имеет кубическую структуру типа LaS_2 ($a = 8,08$ Å) и плавится при 2253 К [4, 5, 17].

Характеристики реакций. Энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -141\,000$ кал/моль и энтальпия атомизации дисульфида празеодима $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 360\,400$ кал/моль оценены в работе [36].

Идеальный газ

Моносulfид празеодима (PrS). Молекулярный вес 172,971.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносulfида празеодима, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0356 \cdot 10^{-3} T - 0,608 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,20 \pm 0,10$ кал/моль \cdot град.

Энтальпия. Значения $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для газообразного моносulfида празеодима от 298 до 2500 К оценены в работе [46], а от 298 до 2000 К — в работе [8].

Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2280 \pm 50$ кал/моль [46] согласуется с данными [8].

Энтродия. Стандартная энтродия моносulfида празеодима оценена в работах [8,46]. По данным [46], $S_{298}^{\circ} = 60,53 \pm 0,10$ кал/моль \cdot град. Значения S_T° от 298 до 2500 К рассчитаны в [46], а $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К — в работе [8].

Характеристики реакций. Величина энергии диссоциации газообразного моносulfида празеодима, определенная из данных по масс-спектрометрическому исследованию испарения твердого моносulfида [32, 35], $D_{298}^{\circ} = 125\,800$ кал/моль совпадает со значениями, рассчитанными в работе [48] из данных [58, 59]. Энтальпия образования газообразного моносulfида празеодима, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 29\,100$ кал/моль.

Термодинамические функции. Термодинамические функции газообразного моносulfида празеодима, приведенные в табл. X.12, рассчитаны в работе [46].

СУЛЬФИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Моносulfид неодима (NdS). Молекулярный вес 176,304.

Структура. Моносulfид неодима кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl ($a = 5,691 \pm 0,001$ Å). По данным работы [16], моносulfид неодима при высоких температурах имеет область гомогенности в пределах $\text{NdS}_{1,0} - \text{NdS}_{0,75}$, при этом период решетки уменьшается

на $0,003 \text{ \AA}$. Температура плавления моносulfида неодима $T_m = 2473 \pm 60 \text{ K}$ [1,3—5].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость моносulfида неодима (вблизи 8 К и в интервале 90—400 К) измерена в работах [60, 61], а при высоких температурах (1300—2000 К) рассчитана из данных по изменению энтальпии [55]. На основании этих данных в работе [8] выведено уравнение температурной зависимости теплоемкости NdS в интервале 298—2000 К

$$C_p = 11,04 + 2,0 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Значения теплоемкости, рассчитанные в работах [26, 56] от 298 К до температуры плавления ($C_{p,298} = 11,45 \pm 0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$), удовлетворительно согласуются с приведенными выше данными.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия моносulfида неодима измерена в работах [55, 56] и в интервале 1300—2000 К описывается уравнением

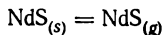
$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 12,387T + 0,462 \cdot 10^{-3} T^2 - 3900 \text{ кал/моль}$$

Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$, рассчитанные от 298 К до температуры плавления [26, 56], согласуются с экспериментальными данными и расчетами [8]. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2820 \pm 50 \text{ кал/моль}$ [26, 56].

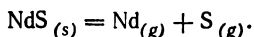
Энтропия. Стандартная энтропия моносulfида неодима $S_{298}^\circ = 17,61 \pm 0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [26, 56] в пределах погрешности согласуется с величиной, приведенной в работе [8]. Значения S_T° от 298 до температуры плавления рассчитаны в работах [26, 56], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К — в работе [8].

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований и термодинамических расчетов установлено [25, 30—32, 35, 56], что пар над твердым моносulfидом неодима состоит из атомов неодима и серы, а также молекул моносulfида. При отношении интенсивностей ионных токов $I_{\text{NdS}}/I_{\text{Nd}^+} = 0,12 \div 0,20$ отношение давлений $P_{\text{NdS}}/P_{\text{Nd}} = 0,9 \div 1,4$ в температурном интервале 1805 — 2322 К.

Характеристики реакций. На основании определения состава паров и анализа твердой фазы установлено [25, 30—32, 35, 56], что моносulfид неодима испаряется конгруэнтно по реакциям сублимации



и атомизации



Энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{sub},298}^\circ = 138700 \pm 2600 \text{ кал/моль}$, а атомизации $\Delta H_{\text{at},298}^\circ = 251700 \pm 6400 \text{ кал/моль}$. Энтальпия образования твердого моносulfида неодима, рассчитанная из энтальпии атомизации, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -108500 \pm 3000 \text{ кал/моль}$, что удовлетворительно согласуется с данными [8, 36]. Свободная энергия образования

$$\Delta G_{f,298}^\circ = -109000 \pm 2000 \text{ кал/моль} [36].$$

Термодинамические функции. Термодинамические функции твердого моносulfида неодима, приведенные в табл. X.13, рассчитаны в работе [26].

Сульфид неодима (Nd_2S_3). Молекулярный вес 560, 976.

Структура. Сульфид неодима Nd_2S_3 имеет кубическую структуру типа Th_3P_4 с периодом решетки $a = 8,524 \text{ \AA}$. Температура плавления $T_m = 2313 \text{ K}$ [4,17].

Характеристики реакций. Энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -388 100 \text{ кал/моль}$ и энтальпия атомизации сульфида Nd_2S_3 — $-\Delta H_{at,298}^\circ = 884 000 \text{ кал/моль}$ оценены в работе [36].

Сульфид неодима (Nd_2S_3). Молекулярный вес 386,007.

Структура. Полуторный сульфид неодима имеет α -, β -, γ -модификации. $T_{tr}(\alpha - \beta) = 1323 \text{ K}$, $T_{tr}(\beta - \gamma) = 1473 \pm 100 \text{ K}$, а γ -фаза устойчива выше температуры $\beta - \gamma$ -перехода до температуры плавления. $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ имеет ромбическую структуру типа $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ ($a = 7,42$, $b = 4,05$, $c = 15,57 \text{ \AA}$); $\beta\text{-Nd}_2\text{S}_3$ (прототип подобных структур) характеризуется кубической структурой с периодом решетки $a = 19,92 \text{ \AA}$ (по данным, приведенным в работе [1], $\beta\text{-Nd}_2\text{S}_3$ представляет собой тетрагональный Nd_2S_7 и имеет область гомогенности в пределах $\text{NdS}_{1,33} - \text{NdS}_{1,5}$). $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ имеет кубическую структуру типа Th_3P_4 ($a = 8,527 \text{ \AA}$). $T_m = 2473 \pm 100 \text{ K}$ [1, 4, 17].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость полуторного сульфида неодима измерена в интервале 13—300 K [62] и определена расчетным путем [64]. При использовании значения $C_{p,298} = 29,28 \pm 0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ в работе [8] оценено уравнение температурной зависимости теплоемкости в интервале 298—2000 K.

$$C_p = 28,33 + 3,19 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

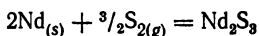
Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ для полуторного сульфида неодима от 298 до 2000 K рассчитаны в работе [8], при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 6159 \pm 15 \text{ кал/моль}$.

Энтропия. Стандартная энтропия твердого полуторного сульфида неодима $S_{298}^\circ = 44,28 \pm 0,13 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ определена из результатов по измерению низкотемпературной теплоемкости [62] и удовлетворительно согласуется с данными [36, 54]. Значение, приведенное в работе [43], существенно ниже.

Характеристики реакций. Давление пара над твердым полуторным сульфидом неодима при 2173 K составляет $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$ [44].

Экспериментально определенные значения энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -269 000 \pm 4000 \text{ кал/моль}$ и свободной энергии образования твердого полуторного сульфида неодима $\Delta G_{f,298}^\circ = -265 000 \pm 4000 \text{ кал/моль}$ [36], удовлетворительно согласуются с данными [41, 43, 45, 65]. Энтальпия атомизации полуторного сульфида неодима $\Delta H_{at,2.8}^\circ = 621 340 \text{ кал/моль}$ [36].

Энтальпия реакции



приведена в работе [42] — $\Delta H_{298}^\circ = -332 260 \text{ кал}$.

Термодинамические функции (табл. X.14). Значения термодинамических функций твердого полуторного сульфида неодима заимствованы из справочника [8].

Дисульфид неодима (NdS_2). Молекулярный вес 208, 368.

Структура. Дисульфид неодима имеет кубическую структуру типа LaS_2 ($a = 8,04 \text{ \AA}$) и плавится при 2033 К. На основе соединения существует твердый раствор NdS_{2+x} в пределах 64,0—69,0 ат. % S [2,63].

Характеристики реакций. Энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -138\,800$ кал/моль и энтальпия атомизации дисульфида неодима $\Delta H_{at,298}^\circ = 347\,600$ кал/моль оценены в работе [36].

Идеальный газ

Моносulfид неодима (NdS). Молекулярный вес 176,304.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносulfида неодима, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0355 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,20 \pm 0,10$ кал/моль \cdot град.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ для газообразного моносulfида неодима от 298 до 2000 К оценены в работе [46], а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К в работе [8].

Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2280 \pm 50$ кал/моль [46] согласуется с данными [8].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моносulfида неодима оценена в работах [8,46]. $S_{298}^\circ = 61,40 \pm 0,10$ кал/моль \cdot град [46]. Значения S_T° от 298 до 2500 К рассчитаны в работе [46], а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К — в работе [8].

Характеристики реакций. Величина энергии диссоциации газообразного моносulfида неодима, определенная из данных по масс-спектрометрическому исследованию твердого моносulfида, $D_{298}^\circ = 113\,000$ кал/моль [25, 30—32, 35, 56], совпадает с величиной, определенной при исследовании обменных реакций в газовой фазе [48].

Энтальпия образования газообразного моносulfида неодима, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 31\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции. Термодинамические функции газообразного моносulfида неодима, приведенные в табл. X.15, рассчитаны в работе [46].

СУЛЬФИДЫ ПРОМЕТИЯ

Конденсированное состояние

Моносulfид прометия (PmS). Молекулярный вес 177,060.

Структура моносulfида прометия кубическая типа NaCl [8].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого моносulfида прометия оценена в справочнике [8] сравнительным способом — $S_{298}^\circ = 18,5 \pm \pm 2,0$ кал/моль \cdot град.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена в справочнике [8] — $\Delta H_{f,298}^\circ = -108\,000 \pm 15\,000$ кал/моль. На основании этой величины энтальпия атомизации составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 253\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Сульфид прометия (Pm_2S_3). Молекулярный вес 386,180.

Энтропия. Стандартная энтропия твердого полоторного сульфида прометия оценена $S_{298}^\circ = 44,8 \pm 1,7$ кал/моль · град [103].

Характеристики реакций Стандартная энтальпия образования Pm_2S_3 оценена сравнительным способом в справочнике [8] — $\Delta H_{f,298}^\circ = -275\,000 \pm 20\,000$ кал/моль

Идеальный газ

Моносульфид прометия (PmS). Молекулярный вес 177.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносульфида прометия оценена сравнительным способом в работе [48] — $D_0^\circ = 100\,000 \pm 15\,000$ кал/моль. На основании этой величины рассчитана энтальпия образования $\Delta H_{f,0}^\circ = 43\,890 \pm 16\,000$ кал/моль [103].

СУЛЬФИДЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид самария (SmS). Молекулярный вес 182,414.

Структура. Моносульфид самария кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl. Значения периода решетки, по данным различных исследований, находятся в пределах 5,863—5,970 Å [1, 5]. Установлено, что моносульфид самария представляет собой фазу переменного состава протяженностью 50,5—54,0 ат.% Sm [66, 67, 74]. Температура плавления моносульфида самария по данным, приведенным в работах [1, 5], в среднем составляет $T_m = 2150 \pm 70$ К.

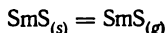
Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость моносульфида самария в интервале 80—390 К измерена в работе [68]. Значения теплоемкости от 298 К до температуры плавления рассчитаны в работе [26]. Значение $C_{p,298} = 13,63 \pm 0,10$ кал/моль · град [26] совпадает с экспериментальными данными [68].

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 298 К до температуры плавления рассчитаны в работе [26], при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3640$ кал/моль.

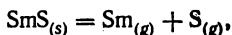
Энтропия. Значения энтропии твердого моносульфида самария от 298 К до температуры плавления рассчитаны в работе [26]. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 24,15 \pm 0,10$ кал/моль · град.

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований и термодинамических расчетов установлено [32, 35, 69, 70], что пар над твердым моносульфидом самария состоит из атомов самария и серы, а также небольшого количества молекул моносульфида. При отношении интенсивностей ионных токов $I_{SmS^+}/I_{Sm^+} = 0,02$ отношение давления $P_{SmS}/P_{Sm} = 0,08 \div 0,16$ в температурном интервале 1715—2080 К.

Характеристики реакций. На основании определения состава пара и анализа твердой фазы установлено [32, 35, 69, 70], что моносульфид самария испаряется конгруэнтно по реакции сублимации



и атомизации



причем последняя реакция преобладает. Энтальпия сублимации $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 125\,000 \pm 10\,000$ кал/моль а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 217\,900 \pm 2700$ кал/моль.

Энтальпия образования твердого моносulfида самария, рассчитанная из энтальпии атомизации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -103\,000 \pm 3000$ кал/моль, что в пределах погрешности согласуется с оценкой [8].

В работе [71] отмечается, что при высоких температурах моносulfид самария стабилен, а при достаточно длительной выдержке (в течение нескольких дней) при $T < 1500$ К имеет место реакция диспропорционирования



Термодинамические функции. Термодинамические функции твердого моносulfида самария, приведенные в табл. X.16, рассчитаны в работе [26].

Сульфид самария (Sm_2S_3). Молекулярный вес 396,892.

Структура. Полупрозрачный сульфид самария имеет α -, β - и γ -модификации. $T_{tr}(\alpha - \beta) = 1323$ К [42]. γ -фаза устойчива выше 1383 К до температуры плавления [17]. α - Sm_2S_3 имеет ромбическую структуру типа α - La_2S_3 ($a = 7,33$; $b = 3,90$; $c = 15,12$ Å). β - Sm_2S_3 имеет кубическую структуру типа β - Nd_2S_3 [2] с периодом решетки $a = 19,58$ Å (по данным, приведенным в работе [1], β - Sm_2S_3 представляет собой тетрагональный Sm_5S_7). Высокотемпературная γ -форма полупрозрачного сульфид самария с кубической объемноцентрированной решеткой типа Th_3P_4 существует в интервале составов $SmS_{1,33} - SmS_{1,5}$ [2] ($a = 8,448$ Å). $T_m = 2173 \pm 50$ К [4,17].

Энтропия. Стандартная энтропия полупрозрачного сульфид самария $S_{298}^{\circ} = 48,0 \pm 3,0$ кал/моль град оценена в работе [8].

Характеристики реакций. Энтальпия образования полупрозрачного сульфид самария $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -285\,000 \pm 30\,000$ кал/моль, оцененная в работе [8], в пределах погрешности согласуется с оценкой [23].

Идеальный газ

Моносulfид самария (SmS). Молекулярный вес 182, 414.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносulfид самария, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0355 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_p^{\circ},_{298} = 8,20 \pm 0,10$ кал/моль град.

Энтальпия. Значения $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для газообразного моносulfид самария от 298 до 2500 К оценены в работе [46], а $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К — в работе [8]

Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2300 \pm 50$ кал/моль [46] удовлетворительно согласуется с оценкой [8].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моносulfид самария оценена в работах [8, 46]. $S_{298}^{\circ} = 62,77 \pm 0,10$ кал/моль град [46]

Значения S_T° от 298 до 2500 К рассчитаны в работе [46], а $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ — в работе [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносulfид самария определена из данных по масс-спектрометрическому ис-

следованию испарения моносульфида самария [32, 35, 69, 70] — $D_{298}^{\circ} = 93\,000$ кал/моль. Эта величина совпадает с оценкой [48], но превышает величину, определенную при исследовании обменных реакций в газовой фазе [19]. Энтальпия образования газообразного моносульфида самария, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 22\,200$ кал/моль.

Термодинамические функции. Термодинамические функции газообразного моносульфида самария, приведенные в табл. X.17, рассчитаны в работе [46].

СУЛЬФИДЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид европия (EuS). Молекулярный вес 184,024.

Структура. Моносульфид европия кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl с периодом решетки $a = 5,970 \pm 0,02$ Å [1—5]. Данные по температуре плавления противоречивы: по оценке [75], $T_m = 1900$ К, по данным [85], — 2200 К, а в работах [2,87] приводится величина $T_m = 2833 \pm 60$ К, которая представляется завышенной.

Теплоемкость. Теплоемкость моносульфида европия при низких температурах (1—80 К) измерена в работах [76—84]. На основании этих измерений определены температуры магнитного упорядочения и температура Дебая.

Высокотемпературная теплоемкость европия в интервале 300—1725 К рассчитана из данных по экспериментальному определению энтальпии [100], при этом $C_{p,298} = 12,18 \pm 0,10$ кал/моль · град.

Значения теплоемкости твердого моносульфида европия, рассчитанные в работе [26] от 298 до температуры плавления в пределах 5—10%, согласуются с результатами [85], оцененными сравнительными методами в интервале 298—2473 К, и с экспериментальными данными работы [100].

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия моносульфида европия измерена методом смешения в работе [100] в интервале 404—1605 К. Для интервала 800—1600 К в этой работе рассчитано уравнение температурной зависимости энтальпии:

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 11,0584T + 0,9918 \cdot 10^{-3}T^2 - 3375,509 \text{ кал/моль.}$$

Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3217 \pm 50$ кал/моль определена расчетным путем в работе [26]. Значения $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$, полученные в работе [26] от 298 К до температуры плавления, при учете величины $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ в пределах 5—7% согласуются с экспериментальными данными [100].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого моносульфида европия $S_{298}^{\circ} = 22,89 \pm 0,05$ кал/моль · град рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости [101]. При учете этой величины в работе [100] рассчитаны значения энтропии в интервале 298—1600 К. Значения энтропии, приведенные в работах [26, 85], в пределах 5—7% согласуются с данными [100].

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований и термодинамических расчетов установлено [25, 32, 35, 69, 70, 85], что пар над твердым моносульфидом европия состоит из атомов европия и серы.

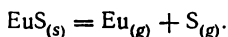
Содержание в паре молекул моносульфида, согласно расчетам [32, 35, 85], не должно превышать 3%.

Давление компонентов пара моносульфида европия в интервале 1801—2222 К описывается уравнениями [85]

$$\lg P_{Eu} = - (52\,990 \pm 430)/T + (14,31 \pm 0,21),$$

$$\lg P_S = - (52\,990 \pm 430)/T + (13,74 \pm 0,21).$$

Характеристики реакций. На основании определения состава паров и анализа твердой фазы [25, 32, 36, 69, 70, 85] установлено, что моносульфид европия испаряется конгруэнтно в соответствии с реакцией атомизации



Энтальпия атомизации моносульфида европия определена в работах [25, 32, 35, 69, 70] — $\Delta H_{at,298}^\circ = 204\,800 \pm 4400$ кал/моль.

Энтальпия образования моносульфида европия, рассчитанная в этих работах из энтальпии атомизации и оцененная при использовании цикла Габера — Борна [70], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -97\,500 \pm 4000$ кал/моль.

В этих же работах оценена энтальпия сублимации моносульфида европия $\Delta H_{sub,298}^\circ = 128\,800$ кал/моль. Приведенные выше результаты удовлетворительно согласуются с данными работ [85, 86, 100]. Энтропия образования моносульфида европия $\Delta S_{f,298}^\circ = -3,34 \pm 0,7$ кал/моль \times \times град.

В работе [91] из данных по измерению давления пара над твердым моносульфидом европия определена энтальпия испарения в интервале 1698 — 2523 К — $\Delta H_T^\circ = 110\,000 \pm 2000$ кал/моль (вид реакции не указывается).

Термодинамические функции (табл. X.18). Термодинамические функции твердого моносульфида европия заимствованы из работы [100].

Сульфид европия (Eu_3S_4). Молекулярный вес 584,136.

Структура. Сульфид европия Eu_3S_4 имеет кубическую структуру типа Th_3P_4 ($a = 8,537$ Å) [1—5].

Энтропия. Стандартная энтропия $Eu_3S_4 - S_{298}^\circ = 66,8 \pm 5,0$ кал/моль \cdot град оценена в работе [8].

Характеристики реакций. Энтальпия образования оценена сравнительным способом — $\Delta H_{f,298}^\circ = -355\,000 \pm 2000$ кал/моль [8].

Идеальный газ

Моносульфид европия (EuS). Молекулярный вес 184,024.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносульфида европия по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_D = 8,91 + 0,0173 \cdot 10^{-3}T - 0,456 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,40 \pm 0,10$ кал/моль \cdot град.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ для газообразного моносульфида европия от 298 до 2500 К оценены в работе [46] а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К — в работе [8].

Значение $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2310 \pm 50$ кал/моль [46] согласуется с оценкой [8].

Энтропия. Величина стандартной энтропии газообразного моносуль-

фида европия $S_{298}^{\circ} = 63,75 \pm 0,50$ кал/моль · град [46] удовлетворительно согласуется с оценкой [8].

Значения S_T° от 298 до 2500 К рассчитаны в работе [46], а $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ до 2000 К — в работе [8].

Характеристики реакций. Величины энергий диссоциации газообразного моносульфида европия, определенные из данных по исследованию обменных реакций в газовой фазе [19, 48] и оцененные в работах [24, 25, 32—35, 69, 70, 85, 86], удовлетворительно согласуются между собой и в среднем $D_{298}^{\circ} = 80\,000 \pm 7000$ кал/моль. Энтальпия образования газообразного моносульфида европия, рассчитанная на основании энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 27\,800$ кал/моль.

Термодинамические функции. Термодинамические функции газообразного моносульфида европия, приведенные в табл. X.19, рассчитаны в работе [46].

СУЛЬФИДЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид гадолия (GdS). Молекулярный вес 189, 314.

Структура. Моносульфид гадолия кристаллизуется в кубическую структуру типа NaCl ($a = 5,562$ Å). По данным работы [16], моносульфид гадолия при высоких температурах имеет область гомогенности в пределах $\text{CdS}_{1,0} - \text{GdS}_{0,75}$, при этом период решетки уменьшается на 0,025 Å. Температура плавления оценена в работах [3, 75] ($T_m = 2325 \pm 50$ К)

Теплоемкость. Теплоемкость моносульфида гадолия от 298 К до температуры плавления оценена в работе [26], при этом $C_{p,298} = 11,55 \pm \pm 0,10$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ от 298 К до температуры плавления рассчитаны в работе [26], при этом $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 3203 \pm 50$ кал/моль.

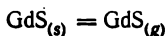
Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моносульфида гадолия $S_{298}^{\circ} = 20,69 \pm 0,10$ кал/моль · град, оцененная в работе [26], в пределах погрешности согласуется с оценками [8, 36]. Значения S_T° от 298 К до T_m рассчитаны в работе [26].

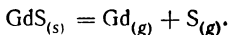
Состав пара. Масс-спектрометрическими опытами и термодинамическими расчетами установлено [19, 30—32, 35, 59], что пар над твердым моносульфидом гадолия состоит из молекул моносульфида и атомов гадолия и серы. При отношении ионных токов $I_{\text{GdS}^+}/I_{\text{Gd}^+} = 1,2 \div 1,8$ отношение давлений $P_{\text{GdS}}/P_{\text{Gd}} = 2,5 \div 2,8$ в температурном интервале 1804—2080 К [32, 35].

Общее давление пара над твердым моносульфидом гадолия в интервале 2201—2371 К в предположении, что пар состоит только из молекул $\text{CdS}_{(g)}$, описывается уравнением [19]

$$\lg P_{\text{общ}} = - (3,19 \pm 0,18) \cdot 10^4/T + (9,40 \pm 0,78).$$

Характеристика реакций. На основании определения состава пара и анализа твердой фазы установлено [19, 30 — 32, 35, 59], что моносульфид гадолия испаряется по реакции сублимации





По данным работы [19], температурная зависимость константы равновесия реакции сублимации в интервале 1834—2305 К описывается уравнением

$$\lg K_{sub} = -(2,82 \pm 0,04) \cdot 10^4/T + (6,82 \pm 0,19),$$

а для реакции атомизации в этом же интервале температур получено уравнение

$$\lg K_{at} = -(5,68 \pm 0,08) 10^4/T + (13,84 \pm 0,38).$$

Рассчитанные на основании этих уравнений энтальпия сублимации $\Delta H_{sub,298}^\circ = 137\,600 \pm 2700$ кал/моль и атомизации $\Delta H_{at,298}^\circ = 264\,400$ кал/моль удовлетворительно согласуются с расчетами [32, 35, 36]. Величина энтальпии образования твердого моносulfида гадолиния, определенная калориметрическим методом — $\Delta H_{f,298}^\circ = -105\,000 \pm \pm 2000$ кал/моль [36], согласуется с величиной, рассчитанной из данных [19], и оценкой [8]. Свободная энергия образования твердого моносulfида гадолиния $\Delta G_{f,298}^\circ = -103\,000 \pm 2000$ кал/моль [36].

Термодинамические функции. Термодинамические функции твердого моносulfида гадолиния, приведенные в табл. X.20, рассчитаны в работе [26].

Сульфид гадолиния (Gd_2S_3). Молекулярный вес 410, 692.

Структура. Полуторный сульфид гадолиния Gd_2S_3 имеет α - и γ -модификации; $T_{tr}(\alpha - \gamma) = 1223 \pm 150$ К [5]. α - Gd_2S_3 имеет ромбическую структуру типа α - La_2S_3 ($a = 7,23$; $b = 3,93$; $c = 15,30$ Å) [2]. γ - Gd_2S_3 свойственна кубическая структура типа Th_3P_4 ($a = 8,387$ Å) [1, 2]. Gd_2S_3 гомогенен в небольшом интервале концентраций [5]. $T_m = 2158 \pm 20$ К [4, 5, 17].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного сульфид гадолиния $S_{298}^\circ = 47,5 \pm 3,0$ кал/моль · град [8] в пределах погрешности согласуется с оценкой [54].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного сульфид гадолиния оценена в работе [8] сравнительным методом $\Delta H_{f,298}^\circ = -288\,000 \pm 30\,000$ кал/моль, что в пределах 10% согласуется с оценкой [23].

Идеальный газ

Моносulfид гадолиния (GdS). Молекулярный вес 189,314.

Теплоемкость. Теплоемкость моносulfида гадолиния, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0356 \cdot 10^{-3} T - 0,608 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,20 \pm 0,10$ кал/моль · град.

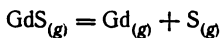
Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 298 до 2500 К оценены в работе [46], а $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К — в работе [8].

Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2270 \pm 50$ кал/моль [46] согласуется с данными [8].

Энтропия. Значение стандартной энтропии газообразного моносульфида гадолиния $S_{298}^{\circ} = 62,48 \pm 0,10$ кал/моль · град [46] согласуется с величиной, оцененной в работе [8].

Значения S_T° от 298 до 2500 К оценены в работе [46], а до 2000 К — в работе [8].

Характеристики реакций. Для реакции диссоциации газообразного моносульфида гадолиния



в работе [19] из данных по исследованию испарения моносульфида гадолиния получено уравнение температурной зависимости константы равновесия этой реакции в интервале 1834—2305 К

$$\lg K = -(2,84 \pm 0,04) 10^4/T + (7,20 \pm 0,21).$$

Рассчитанная на основании этого уравнения величина $D_{298}^{\circ} = 126\,800 \pm 2400$ кал/моль согласуется с данными работы [48, 59].

Энтальпия образования газообразного моносульфида гадолиния, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 34\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции. Термодинамические функции газообразного моносульфида гадолиния, приведенные в табл. X.21, рассчитаны в работе [46].

СУЛЬФИДЫ ТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид тербия (TbS). Молекулярный вес 190,989.

Структура. Моносульфид тербия кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl ($a = 5,516$ Å). По данным [16], он имеет при высоких температурах область гомогенности в пределах $\text{TbS}_{1,0} - \text{TbS}_{0,75}$, при этом параметр решетки уменьшается на 0,027 Å. $T_m = 2243$ К [3].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 18,5 \pm 2,0$ кал/моль · град оценена в работе [8].

Состав пара. Пар над твердым моносульфидом тербия, по оценке [35], состоит из молекул моносульфида, атомов тербия и серы, а отношение давлений $P_{\text{TbS}}/P_{\text{Tb}} = 1,45$ при 1800 К.

Характеристики реакций. В работах [33, 35] оценены энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{sub},298}^{\circ} = 141\,000$ кал/моль, энтальпия атомизации $\Delta H_{\text{at},298}^{\circ} = 263\,000$ кал/моль и энтальпия образования твердого моносульфида тербия — $\Delta H_{f,29}^{\circ} = -104\,800$ кал/моль. Последняя величина согласуется со значением, оцененным в работе [8]. Погрешность оценок $\pm 10\,000$ кал/моль.

Сульфид тербия (Tb₂S₃). Молекулярный вес 414,043.

Структура. Полуторный сульфид тербия имеет две полиморфные модификации: α -Tb₂S₃ с ромбической структурой типа α -La₂S₃ ($a = 7,303$; $b = 3,901$; $c = 15,200$ Å) и γ -Tb₂S₃ с кубической структурой типа Th₂P₄ ($a = 8,335$ Å) [2,89].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного сульфида тербия $S_{298}^{\circ} = 49,0 \pm 3,0$ кал/моль · град оценена в работе [8].

Характеристики реакций. В работе [8] оценена энтальпия образования твердого полутормного сульфида тербия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -290\,000 \pm \pm 30\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Моносульфид тербия (TbS). Молекулярный вес 190,989.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносульфида тербия по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0356 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^{-6}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,20 \pm 0,50$ кал/моль \cdot град.

Энтальпия. Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [8], при этом $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2214 \pm 150$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 63,82 \pm 1,0$ кал/моль $\times \times$ град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносульфида тербия определена из данных по изучению обменных реакций в газовой фазе [19] — $D_0^{\circ} = 125\,300 \pm 4800$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = = 126\,500$ кал/моль).

Результаты оценок [34, 48] согласуются с этой величиной.

Энтальпия образования газообразного моносульфида тербия, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 32\,200$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. X.22). Значения термодинамических функций газообразного моносульфида тербия заимствованы из справочника [8].

СУЛЬФИДЫ ДИСПРОЗИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид диспрозия (DyS). Молекулярный вес 194,564.

Структура. Моносульфид диспрозия кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl ($a = 5,485$ Å). По данным работы [16], моносульфид диспрозия при высоких температурах имеет область гомогенности в пределах $DyS_{1,0} - DyS_{0,75}$, при этом период решетки уменьшается на 0,029 Å. Температура плавления моносульфида диспрозия оценена $T_m = 2213$ К [3].

Энтропия. Стандартная энтропия моносульфида диспрозия $S_{298}^{\circ} = = 18,5 \pm 2,0$ кал/моль \cdot град оценена в работе [8].

Состав пара. Пар над твердым моносульфидом диспрозия, по оценке [35], состоит из атомов диспрозия, серы и молекул моносульфида, а отношение давлений $P_{DyS}/P_{Dy} = 0,17$ при 1800 К.

Характеристики реакций. В работах [33, 35] оценены энтальпии сублимации $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 141\,000$ кал/моль, атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = = 239\,000$ кал/моль и образования твердого моносульфида диспрозия — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -102\,400$ кал/моль. Последняя величина в пределах погрешности согласуется со значением, оцененным в работе [8]. Погрешность оценок $\pm 10\,000$ кал/моль.

Сульфид диспрозия (Dy_2S_3). Молекулярный вес 421,192.

Структура. Полупрозрачный сульфид диспрозия имеет α -, δ - и γ -модификации. $T_{tr}(\alpha - \delta) = 1223 \pm 150$ К, $T_{tr}(\delta - \gamma) = 1743$ К, γ -фаза устойчива до температуры плавления. У α - Dy_2S_3 ромбическая структура типа α - La_2S_3 ($a = 7,279$; $b = 15,316$; $c = 3,878$ Å); у δ - Dy_2S_3 моноклинная структура ($a = 10,17$; $b = 4,02$; $c = 17,57$ Å; $\beta = 81^\circ 17'$); γ - Dy_2S_3 имеет кубическую структуру типа Th_3P_4 ($a = 8,292$ Å). Кроме того, в работе [2] приводятся сведения о существовании α' и α'' -фаз $Dy_2S_3 \cdot T_m = 1763 \pm 20$ К [4, 5, 17].

Энтропия. Стандартная энтропия полупрозрачного моносульфида диспрозия $S_{29}^\circ = 48,0 \pm 3,0$ кал/моль · град оценена в работе [8] сравнительным методом.

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полупрозрачного сульфида диспрозия определена калориметрическим методом — $\Delta H_{f,298}^\circ = -292\,600 \pm 8800$ кал/моль [90]. Значение энтальпии образования, оцененное в работе [23], согласуется с этой величиной в пределах 10%. В работе [90] также рассчитаны свободная энергия и энтропия образования — $\Delta G_{f,298}^\circ = -288\,700$ кал/моль и $\Delta S_{f,298}^\circ = 10,9$ кал/моль · град, а также энтальпия, свободная энергия и энтропия атомизации $\Delta H_{at,298}^\circ = 605\,300$ кал/моль; $\Delta G_{at,298}^\circ = 583\,300$ кал/моль и $\Delta S_{at,298}^\circ = 224,8$ кал/моль · град.

Идеальный газ

Моносульфид диспрозия (DyS). Молекулярный вес 194,564.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносульфида диспрозия, по оценке [8], от 298 до 2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0356 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,20 \pm 0,50$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены в работе [8], при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2214 \pm 150$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия, $S_{298}^\circ = 63,52 \pm 2,0$ кал/моль · град и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ до 2000 К оценены в [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциаций газообразного моносульфида диспрозия определена из данных по исследованию обменных реакций в газовой фазе [19] — $D_0^\circ = 102\,200 \pm 3500$ кал/моль ($D_{298}^\circ = 103\,000$ кал/моль). Результаты оценок [34, 48] согласуются с этой величиной.

Энтальпия образования газообразного моносульфида диспрозия, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 34\,200$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. X.23). Значения термодинамических функций газообразного моносульфида диспрозия заимствованы из справочника [8].

СУЛЬФИДЫ ГОЛЬМИЯ

Конденсированное состояние

Моносulfид гольмия (HoS). Молекулярный вес 196,994.

Структура. Моносulfид гольмия кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl ($a = 5,457 \text{ \AA}$) и имеет область гомогенности в пределах $\text{HoS}_{1,0} - \text{HoS}_{0,75}$, устойчивую при высоких температурах; при этом параметр решетки уменьшается на $0,029 \text{ \AA}$ [16]. По оценке [3], $T_m = 2163 \text{ K}$

Энтропия. Стандартная энтропия моносulfида гольмия $S_{298}^\circ = -18,5 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена по аналогии с другими моносulfидами [8].

Состав пара. Пар над твердым моносulfидом гольмия, по оценке [35], состоит из атомов гольмия, серы и молекул моносulfида, отношение $P_{\text{HoS}}/P_{\text{Ho}} = 0,14$ при 1800 K .

Характеристики реакций. В работах [33, 35] оценены энтальпии сублимации $\Delta H_{\text{sub},298}^\circ = 136\,000 \text{ кал/моль}$, атомизации $\Delta H_{\text{at},298}^\circ = 237\,000 \text{ кал/моль}$ и образования твердого моносulfида гольмия — $\Delta H_{\text{f},298}^\circ = -101\,800 \text{ кал/моль}$. Последняя величина в пределах погрешности согласуется со значениями, оцененными в работе [8]. Погрешность оценок $\pm 10\,000 \text{ кал/моль}$.

Сульфид гольмия (Ho₂S₃). Молекулярный вес 426,052.

Структура. У полуторного сульфид гольмия обнаружены две полиморфные модификации: δ -Ho₂S₃ с моноклинной структурой ($a = 17,452$; $b = 4,001$; $c = 10,128 \text{ \AA}$; $\beta = 98^\circ 96'$) и γ -Ho₂S₃ с кубической структурой типа Th₃P₄ ($a = 8,265 \text{ \AA}$) [2].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного сульфид гольмия $S_{298}^\circ = 49,5 \pm 4,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [8].

Характеристики реакций. В работе [8] оценена энтальпия образования твердого полуторного сульфид гольмия — $\Delta H_{\text{f},298}^\circ = -293\,000 \pm \pm 30\,000 \text{ кал/моль}$, что в пределах 10% согласуется с величиной, оцененной в работе [23].

Идеальный газ

Моносulfид гольмия (HoS). Молекулярный вес 196,994.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносulfида гольмия, по оценке [8], в интервале 298—2000 K описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0356 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,20 \pm 0,50 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 K оценены в работе [8], при этом $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2214 \pm 150 \text{ кал/моль}$.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 63,52 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 K оценены в [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносulfида гольмия определена из данных по исследованию обменных реакций в газовой фазе [19, 48] и в среднем составляет $D_0^\circ = 101\,800 \pm 3500 \text{ кал/моль}$ ($D_{298}^\circ = 102\,700 \text{ кал/моль}$).

Энтальпия образования газообразного моносульфида гольмия, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 35\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. X.24). Значения термодинамических функций газообразного моносульфида гольмия заимствованы из справочника [8].

СУЛЬФИДЫ ЭРБИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид эрбия (ErS). Молекулярный вес 199,324.

Структура. Моносульфид эрбия кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl ($a = 5,430$ Å). Область гомогенности, стабильная при высоких температурах, существует в пределах $\text{ErS}_{1,0} - \text{ErS}_{0,76}$; при этом период решетки уменьшается на $0,038$ Å [16]. По оценке [3, 92], $T_m = 2160 \pm 20$ К.

Энтропия. Стандартная энтропия моносульфида эрбия $S_{298}^{\circ} = 18,5 \pm 2,5$ кал/моль · град оценена при сравнении с другими моносульфидами редкоземельных металлов [8].

Состав пара. Пар над твердым моносульфидом эрбия, по оценке [35], состоит из атомов эрбия, серы и молекул моносульфида, а отношение давлений $P_{\text{ErS}}/P_{\text{Er}} = 0,1$ при 1800 К.

Характеристики реакций. В работах [33, 35] оценены энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{sub},298}^{\circ} = 133\,000$ кал/моль, атомизации $\Delta H_{\text{at},298}^{\circ} = 232\,000$ кал/моль и образования твердого моносульфида эрбия — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -100\,400$ кал/моль. Последняя величина в пределах погрешности согласуется с результатами оценки [8]. Погрешность оценок $\pm 10\,000$ кал/моль.

Сульфид эрбия (Er_2S_3). Молекулярный вес 430,712.

Структура. У полуторного сульфида две полиморфные модификации: $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$ с моноклинной структурой типа $\delta\text{-Ho}_2\text{S}_3$ ($a = 17,33$; $b = 4,00$; $c = 10,07$ Å; $\beta = 81^{\circ}17'$) и $\gamma\text{-Er}_2\text{S}_3$ с кубической структурой типа Th_3P_4 ($a = 8,244$ Å). $T_m = 2003$ К [4,5].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного сульфида эрбия $S_{298}^{\circ} = 48,5 \pm 4,0$ кал/моль · град оценена в работе [8].

Характеристики реакций. В работе [8] оценена энтальпия образования твердого полуторного сульфида эрбия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -295\,000 \pm 30\,000$ кал/моль, что в пределах 10% согласуется с результатами оценки [23].

Идеальный газ

Моносульфид эрбия (ErS). Молекулярный вес 199,327.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносульфида эрбия, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0356 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \\ a \quad C_{p,298} = 8,20 \pm 0,50 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Энтальпия. Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К и $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2214 \pm 150$ кал/моль оценены в работе [8].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 62,58 \pm 1,0$ кал/моль × град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ до 2000 К оценены в работе [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносульфида эрбия определена из данных по исследованию обменных реакций в газовой фазе [19] — $D_0^\circ = 92\,700 \pm 3700$ кал/моль ($D_{298}^\circ = 93\,600$ кал/моль). Результаты оценок [34, 48] в пределах 5—7% согласуются с экспериментальной величиной.

Энтальпия образования газообразного моносульфида эрбия, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 48\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. X.25). Значения термодинамических функций газообразного моносульфида заимствовались из справочника [8].

СУЛЬФИДЫ ТУЛИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид тулия (TmS). Молекулярный вес 200,998.

Структура. Моносульфид тулия TmS имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 5,417$ Å). По данным [16], существует область гомогенности в пределах TmS_{1,0} — TmS_{0,75}, стабильная при высоких температурах. По оценке [3], $T_m = 2113$ К.

Теплоемкость. Теплоемкость моносульфида тулия измерена при низких температурах (1,5—13 К) в работе [93], при этом при 5,18 К обнаружена аномалия λ -типа.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 18,5 \pm 2,5$ кал/моль · град оценена при сравнении с другими моносульфидами редкоземельных металлов [8].

Состав пара. Пар над твердым моносульфидом тулия, по оценке [35], состоит преимущественно из атомов тулия, серы и небольшого количества молекул моносульфида, отношение давлений $P_{TmS}/P_{Tm} = 0,04$ при 1800 К.

Характеристики реакций. В работах [33, 35] оценены энтальпия сублимации $\Delta H_{sub,298}^\circ = 138\,000$ кал/моль, энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^\circ = 225\,000$ кал/моль и энтальпия образования твердого моносульфида тулия — $\Delta H_{f,298}^\circ = -100\,700$ кал/моль. Последняя величина в пределах погрешности согласуется с оценкой [8]. Погрешность оценок $\pm 10\,000$ кал/моль.

Сульфид тулия (Tm₂S₃). Молекулярный вес 434,060.

Структура. У полуторного сульфида тулия обнаружены полиморфные модификации: δ -Tm₂S₃ с моноклинной структурой типа δ -Ho₂S₃ ($a = 17,363$; $b = 3,960$; $c = 10,039$ Å, $\beta = 98^\circ 76'$); γ -Tm₂S₃ с кубической структурой типа Tm₃P₄ ($a = 8,225$ Å), а также θ -Tm₂S₃ (кубическая типа Tl₂O₃, $a = 10,51$ Å) [2].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного сульфида тулия $S_{298}^\circ = 46,5 \pm 4,0$ кал/моль · град оценена в работе [8].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного сульфида тулия $\Delta H_{f,298}^\circ = -297\,000 \pm 30\,000$ кал/моль оценена в работе [9] на основании сравнения данных для полуторных оксидов и сульфидов редкоземельных металлов.

Моносulfид тулия (TmS). Молекулярный вес 200, 998.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносulfида тулия, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0356 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,20 \pm 0,50 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К и $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2214 \pm 150 \text{ кал/моль}$ оценены в работе [8].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 61,81 \pm 1,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ до 2000 К оценены в работе [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносulfида тулия оценена в работах [34, 48] при сравнении энергий диссоциации монооксидов и моносulfидов редкоземельных металлов и в среднем $D_{298}^\circ = 92\,000 \pm 5000 \text{ кал/моль}.$

Энтальпия образования газообразного моносulfида тулия, рассчитанная из энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 32\,900 \text{ кал/моль}.$

Термодинамические функции (табл. X.26). Значения термодинамических функций газообразного моносulfида тулия заимствованы из справочника [8].

СУЛЬФИДЫ ИТТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Моносulfид иттербия (YbS). Молекулярный вес 205,104.

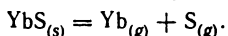
Структура. Моносulfид иттербия кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl.

В работах [95, 96] установлено, что моносulfид иттербия имеет область гомогенности, обусловленную избытком серы, — $\text{YbS}_{1,11}$ — $\text{YbS}_{1,15}$. По данным более поздних исследований, приведенных в работе [15], YbS способен растворять как серу, так и иттербий, и при изменении состава от $\text{YbS}_{0,90}$ до $\text{YbS}_{1,11}$ период решетки уменьшается от 5,698 до 5,674 Å.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 16,5 \pm 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [8] при сравнении с другими моносulfидами редкоземельных металлов.

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований [32, 35, 69, 70] установлено, что пар над твердым моносulfидом иттербия состоит из атомов иттербия и серы. Согласно термодинамическим расчетам [32, 35], отношение давлений $P_{\text{YbS}}/P_{\text{Yb}} = 4 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-3}$ в температурном интервале 1669—2028 К.

Характеристики реакций. По данным работ [32, 35, 69, 70], моносulfид иттербия испаряется в соответствии с реакцией атомизации



Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^\circ = 199\,400 \pm 3800 \text{ кал/моль}.$ Рассчитанная на основании этой величины энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -97\,900 \text{ кал/моль}$ совпадает со значением, определенным исходя из цикла Габера — Борна [70] и оцененным значением [92].

В работах [32, 35] оценена теплота сублимации моносульфида иттербия — $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 136\,400$ кал/моль.

Сульфид иттербия (Yb_2S_3). Молекулярный вес 442,272.

Структура. У полуторного сульфида иттербия обнаружено несколько полиморфных модификаций: θ - Yb_2S_3 с кубической структурой типа Tl_2O_3 ($a = 12,47$ Å), ϵ - Yb_2S_3 с ромбической структурой типа корунда ($a = 6,772$, $c = 18,28$ Å) и γ - Yb_2S_3 с кубической структурой типа Th_3P_4 ($a = 8,224$ Å) [2].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого полуторного моносульфида иттербия $S_{298}^{\circ} = 38,5 \pm 5,0$ кал/моль · град оценена в работе [8].

Характеристики реакций. Калориметрическим методом определена энтальпия образования твердого полуторного сульфида иттербия — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -280\,600 \pm 8500$ кал/моль [90]. В той же работе рассчитаны свободная энергия и энтропия образования — $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -275\,600$ кал/моль и $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 14,8$ кал/моль · град, а также энтальпия, свободная энергия и энтропия атомизации: $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 534\,700$ кал/моль; $\Delta G_{at,298}^{\circ} = 468\,900$ кал/моль; $-\Delta S_{at,298}^{\circ} = 220,9$ кал/моль · град.

Идеальный газ

Моносульфид иттербия (YbS). Молекулярный вес 205,104.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносульфида иттербия, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,91 + 0,0173 \cdot 10^{-3}T - 0,456 \cdot 10^{-6}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,40 \pm 0,50$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К и $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2262 \pm 150$ кал/моль оценены в работе [8].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 61,49 \pm 2,0$ кал/моль × град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносульфида иттербия оценена при сравнении энергий диссоциации монооксидов и моносульфидов редкоземельных металлов [32—35] и составляет $D_{298}^{\circ} = 63\,000$ кал/моль. Значение, оцененное в работе [48], значительно ниже ($D_0^{\circ} = 38\,800$ кал/моль). Энтальпия образования газообразного моносульфида иттербия, рассчитанная из величины энергии диссоциации [32—35], составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 39\,200$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. X.27). Значения термодинамических функций газообразного моносульфида иттербия заимствованы из справочника [8].

СУЛЬФИДЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Моносульфид лютеция (LuS). Молекулярный вес 207,031.

Структура. Моносульфид лютеция кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl с периодом $a = 5,350$ Å для стехиометрического состава. По данным [16], моносульфид лютеция имеет область гомогенности

в пределах составов $\text{LuS}_{0,75}$ — $\text{LuS}_{1,25}$, стабильную при высоких температурах, при этом период решетки линейно уменьшается на $0,025 \text{ \AA}$ в пределах $\text{LuS}_{1,25}$ — $\text{LuS}_{1,0}$ и на $0,040 \text{ \AA}$ в пределах $\text{LuS}_{1,0}$ — $\text{LuS}_{0,75}$.

Энтропия. Стандартная энтропия моносульфида лютетия $S_{298}^{\circ} = 15,0 \pm 3,0$ кал/моль · град оценена в работе [8].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого моносульфида лютетия оценена в работе [92] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -127\,000$ кал/моль. Величина, оцененная в работе [8], на 15% ниже.

Сульфид лютетия (Lu_2S_3). Молекулярный вес 446, 126.

Структура. У полуторного сульфида лютетия обнаружены модификации $\epsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ с ромбоэдрической решеткой типа корунда ($a = 6,730$, $c = 18,21 \text{ \AA}$) и $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ с кубической решеткой типа Th_3P_4 ($a = 8,138 \text{ \AA}$).

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного сульфида лютетия $S_{298}^{\circ} = 38,5 \pm 4,0$ кал/моль · град оценена в работе [8].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного сульфида лютетия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -297\,000 \pm 30\,000$ кал/моль оценена в работе [9] при сравнении данных для полуторных оксидов и сульфидов.

Идеальный газ

Моносульфид лютетия (LuS). Молекулярный вес 207,031.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного моносульфида лютетия, по оценке [8], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,875 + 0,0356 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^{-6}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,20 \pm 0,50$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К и $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2214 \pm 150$ кал/моль оценены в работе [8].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 60,52 \pm 2,0$ кал/моль × град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [8].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моносульфида лютетия определена из данных по изучению обменных реакций в газовой фазе. [48] — $D_0^{\circ} = 120\,200 \pm 3500$ кал/моль, ($D_{298}^{\circ} = 121\,100$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразного моносульфида лютетия, рассчитанная из величины энергии диссоциации, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 46\,900$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. X.28). Значения термодинамических функций газообразного моносульфида лютетия заимствованы из справочника [8].

СЕРА

Конденсированное состояние

Сера (S). Атомный вес 32,064.

Структура. Сера существует в аморфном и кристаллическом состояниях с несколькими полиморфными модификациями [8, 21, 97—99].

Ромбоэдрическая α -фаза является стандартным состоянием серы. Периоды решетки: $a = 10,4646$, $b = 12,6860$, $c = 24,4860 \text{ \AA}$ [97]. Устой-

чива до 368,54 К, выше которой образуется моноклинная β -фаза (периоды решетки $a = 10,90$; $b = 10,96$; $c = 11,02$ Å; $\beta = 83^\circ 16'$ [97]), $\Delta H_{tr,368,54}(\alpha - \beta) = 96,0 \pm 0,5$ кал/г-атом, $\Delta S_{tr,368,54}(\alpha - \beta) = 0,260$ кал/г-атом · град [8, 21, 98]. Структуры α - и β - фазы характеризуются наличием кольцевых молекул серы S_8 [8]. При быстром нагреве α -фаза плавится при 385,95 К, а β -фаза — при 392,45 К, в то время как равновесная температура плавления β -фазы $T_m = 388,36$ К [21].

В справочниках [21, 97] приведены сведения о наличии нестабильной ромбоэдрической γ -фазы с параметрами решетки ($a = 6,405$ Å; $\beta = 115^\circ 12'$), $T_m = 379,95$ К.

По данным [8], γ -фаза серы является аморфным состоянием, состоящим из длинных запутанных цепочек из атомов серы, а по данным [98], имеет моноклинную структуру.

Кроме того, есть сведения о наличии неравновесной кристаллической модификации серы, состоящей из кольцевых молекул S_8 (так называемая сера Энгеля, или ρ -Фаза). ρ -Фаза имеет гексагональную структуру [98] (по данным [8], ромбоэдрическую). В то же время, согласно данным работ [8, 98], β -фаза при 374,15 К претерпевает полиморфное превращение ($\Delta H_{tr,374} = 0,4 \pm 0,2$ кал/г-атом, $\Delta S_{tr,374} = 0,001$ кал/г-атом · град). Повидимому, при этом образуется либо γ -фаза, либо ρ -фаза.

В справочнике [97] упомянута также ромбическая фаза с периодами решетки $a = 21,14$; $b = 11,43$; $c = 7,58$ Å.

В жидком виде сера может состоять преимущественно из кольцевых молекул S_8 λ -фаза [8] (согласно [98], S_λ — неравновесная жидкость) и из цепочек S_8 , S_7 , S_6 — μ -фаза [8] (согласно [98], S_μ — равновесная жидкость).

Равновесный переход твердое тело — жидкость при 388,36 К характеризуется следующими величинами: $\Delta H_m = 410,5 \pm 0,5$ кал/г-атом, $\Delta S_m = 1,057$ кал/г-атом · град [8, 21, 98].

Температура кипения серы $T_b = 717,75$ К [8, 21, 97—99].

Теплоемкость. Подробный обзор исследования теплоемкости серы проведен в работах [8, 21].

Теплоемкость α -S в интервале 298—368 К описывается уравнением

$$C_p = 3,53 + 5,75 \cdot 10^{-3}T + 0,174 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 5,430$ кал/г-атом · град [8, 21],

а β -S в интервале 369 — T_m — уравнением [97]

$$C_p = 3,56 + 6,59 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 5,634$ кал/г-атом · град (5,649 кал/г-атом · град, по данным [21]).

Энтальпия. Величины $H_{298}^\circ - H_0^\circ$, по данным [8, 21, 98], составляют для α -S — 1054 ± 10 кал/г-атом, β -S — 1084 ± 15 кал/г-атом.

Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 К до T_m для серы в конденсированном состоянии рассчитаны в работе [21].

Энтропия. Величины стандартной энтропии S_{298}° для различных модификаций серы приведены в справочнике [8] и составляют: для α -S — $7,62 \pm 0,04$; β -S — $7,88$; γ -S — $7,93$; ρ -S — $6,7 \pm 0,5$ кал/г-атом · град.

Значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 К до T_m для серы в конденсированном состоянии рассчитаны в работе [21].

Состав пара. Обзор исследований состава пара серы проведен в работах [8, 21].

Исследования, осуществленные в интервале 300—1300 К, показали, что сера имеет сложный состав пара, который зависит от температуры. В паре обнаружены молекулы S, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇, S₈, причем при низких температурах пар состоит преимущественно из тяжелых молекул.

Вследствие сложности состава пара его давление не может быть выражено обычным уравнением типа $\lg P = f(1/T)$. Для температуры 373—923 К в работе [8] приведено уравнение

$$\lg P = -6109,6411 T^{-1} + 16,64157 - 0,01705358 T + \\ + 7,9769 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Характеристики реакций. Согласно данным, приведенным в работах [8, 21, 98], испарение (сублимация) серы происходит в соответствии с реакцией типа

$$S_{(s)} = 1/n S_{n(g)},$$

где $n = 1 \div 8$.

Для модификации α -S в указанных работах энтальпия и энтропия реакций составляют следующие величины:

| n | ΔH_{298}° | ΔS_{298}° |
|-----|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 65 770 ± 10 | 218,8 |
| 2 | 15 239 ± 250 | 51,1 |
| 3 | 106 000 ± 670 | 35,6 |
| 4 | 8 225 ± 750 | 27,6 |
| 5 | 6 080 ± 800 | 20,4 |
| 6 | 4 100 ± 330 | 13,8 |
| 7 | 3 857 ± 570 | 12,9 |
| 8 | 3 044 ± 25 | 10,21 |

Термодинамические функции (табл. X.29). Значения термодинамических функций серы в конденсированном состоянии заимствованы из справочника [21].

Идеальный газ

Наиболее полные сведения о термодинамических свойствах газообразных молекул серы приведены в работах [8, 21, 47, 98].

Теплоемкость. Теплоемкость газообразных молекул серы в температурном интервале 298—2000 К описывается уравнениями вида [8]

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Значения коэффициентов a , b , c , а также $C_{p,298}$ и молекулярных весов молекул представлены в табл. X.30.

Энтальпия. Значения $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ для газообразных молекул серы представлены в табл. X.30 [8, 98].

Энтропия. Стандартные энтропии газообразных молекул S_{298}° представлены в табл. X.30 [8, 98].

Таблица X.1. Термодинамические функции газообразного моносульфида скандия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,01 | 0 | 56,54 | 56,54 | 1200 | 8,85 | 7816 | 68,50 | 61,99 |
| 400 | 8,32 | 889 | 58,96 | 56,86 | 1300 | 8,86 | 8702 | 69,21 | 62,52 |
| 500 | 8,56 | 1637 | 60,85 | 57,48 | 1400 | 8,87 | 9589 | 69,87 | 63,02 |
| 600 | 8,66 | 2549 | 62,42 | 58,17 | 1500 | 8,89 | 10 477 | 70,48 | 63,49 |
| 700 | 8,72 | 3418 | 63,76 | 58,88 | 1600 | 8,90 | 11 366 | 71,05 | 63,95 |
| 800 | 8,76 | 4292 | 64,33 | 59,66 | 1700 | 8,90 | 12 256 | 71,53 | 64,38 |
| 900 | 8,79 | 5169 | 65,96 | 60,22 | 1800 | 8,91 | 13 146 | 72,10 | 64,80 |
| 1000 | 8,81 | 6050 | 66,89 | 60,84 | 1900 | 8,92 | 14 038 | 72,58 | 65,19 |
| 1100 | 8,83 | 6932 | 67,73 | 61,43 | 2000 | 8,93 | 14 931 | 73,04 | 65,58 |

Таблица X.2. Термодинамические функции твердого моносульфида иттрия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 12,54 | 12,54 | 1400 | 13 270 | 30,08 | 20,60 |
| 400 | 1088 | 15,91 | 13,19 | 1500 | 14 532 | 30,88 | 21,19 |
| 500 | 2130 | 18,26 | 14,00 | 1600 | 15 802 | 31,77 | 21,89 |
| 600 | 3386 | 20,45 | 14,81 | 1700 | 17 060 | 32,61 | 22,57 |
| 700 | 4358 | 21,82 | 15,59 | 1800 | 18 323 | 33,45 | 23,27 |
| 800 | 5643 | 23,43 | 16,38 | 1900 | 19 583 | 34,39 | 24,08 |
| 900 | 6938 | 24,86 | 17,15 | 2000 | 20 844 | 35,31 | 24,89 |
| 1000 | 8230 | 26,14 | 17,91 | 2100 | 22 115 | 36,24 | 25,71 |
| 1100 | 9476 | 27,28 | 18,67 | 2200 | 23 367 | 37,15 | 26,53 |
| 1200 | 10 752 | 28,33 | 19,37 | 2300 | 24 630 | 38,07 | 27,36 |
| 1300 | 12 004 | 29,21 | 19,98 | 2333 | 25 039 | 38,36 | 27,63 |

Таблица X.3. Термодинамические функции газообразного моносulfида иттрия

| T | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------|-------|----------------------------|------|-------|-----------------------|-------|----------------------------|
| 298 | 8,16 | 0 | 58,53 | 58,53 | 1200 | 8,87 | 7862 | 70,58 | 64,03 |
| 400 | 8,48 | 850 | 60,98 | 58,86 | 1300 | 8,88 | 8749 | 71,29 | 64,56 |
| 500 | 8,63 | 1707 | 62,89 | 59,48 | 1400 | 8,89 | 9638 | 71,95 | 65,06 |
| 600 | 8,71 | 2574 | 64,47 | 60,18 | 1500 | 8,90 | 10 527 | 72,56 | 65,54 |
| 700 | 8,76 | 3448 | 65,82 | 60,90 | 1600 | 8,90 | 11 417 | 73,13 | 66,00 |
| 800 | 8,80 | 4326 | 66,99 | 61,59 | 1700 | 8,91 | 12 308 | 73,67 | 66,43 |
| 900 | 8,82 | 5207 | 68,03 | 62,25 | 1800 | 8,92 | 13 199 | 74,18 | 66,85 |
| 1000 | 8,84 | 6090 | 68,96 | 62,87 | 1900 | 8,92 | 14 092 | 74,67 | 67,25 |
| 1100 | 8,86 | 6975 | 69,81 | 63,46 | 2000 | 8,93 | 14 984 | 75,12 | 67,63 |

Таблица X.4. Термодинамические функции твердого моносulfида лантана

| T | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------|-------|----------------------------|------|--------|-----------------------|-------------|----------------------------|
| 298 | 11,416 | 0 | 16,00 | 16,00 | 1500 | 13,620 | 15 342 | 36,05 | 25,82 |
| 400 | 11,892 | 1188 | 19,49 | 16,52 | 1600 | 13,746 | 16 710 | 36,93 | 26,49 |
| 500 | 12,187 | 2390 | 22,20 | 17,42 | 1700 | 13,867 | 18 090 | 37,77 | 27,13 |
| 600 | 12,395 | 3617 | 24,44 | 18,41 | 1800 | 13,987 | 19 483 | 38,57 | 27,75 |
| 700 | 12,561 | 4864 | 26,32 | 19,37 | 1900 | 14,109 | 20 888 | 39,36 | 28,37 |
| 800 | 12,720 | 6126 | 28,02 | 20,36 | 2000 | 14,230 | 22 305 | 40,12 | 28,97 |
| 900 | 12,856 | 7400 | 29,52 | 21,30 | 2100 | 14,349 | 23 734 | 40,84 | 29,54 |
| 1000 | 12,989 | 8692 | 30,85 | 22,16 | 2200 | 14,469 | 25 175 | 41,53 | 30,09 |
| 1100 | 13,120 | 9996 | 32,06 | 22,97 | 2300 | 14,587 | 26 628 | 42,18 | 30,60 |
| 1200 | 13,246 | 11 312 | 33,18 | 23,75 | 2400 | 14,707 | 28 093 | 42,80 | 31,10 |
| 1300 | 13,368 | 12 642 | 34,20 | 24,48 | 2500 | 14,833 | 29 570 | 43,40 | 31,57 |
| 1400 | 13,492 | 13 986 | 35,15 | 25,16 | | | | | |

Таблица X.5. Термодинамические функции твердого полторного сульфида лантана

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ | T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 28,89 | 0 | 39,43 | 39,43 | 1200 | 32,05 | 27 485 | 81,38 | 58,48 |
| 400 | 29,25 | 2965 | 47,99 | 40,57 | 1300 | 32,40 | 30 707 | 83,96 | 60,34 |
| 500 | 29,60 | 5907 | 54,55 | 42,73 | 1400 | 32,75 | 33 965 | 86,37 | 62,11 |
| 600 | 29,95 | 8885 | 59,98 | 45,17 | 1500 | 33,10 | 37 257 | 88,65 | 63,81 |
| 700 | 30,30 | 11 897 | 64,62 | 47,62 | 1600 | 33,45 | 40 586 | 90,79 | 65,43 |
| 800 | 30,65 | 14 345 | 68,69 | 50,01 | 1700 | 33,80 | 43 947 | 92,83 | 66,98 |
| 900 | 31,00 | 18 027 | 72,32 | 52,29 | 1800 | 34,15 | 47 345 | 94,77 | 68,47 |
| 1000 | 31,35 | 21 145 | 75,60 | 54,46 | 1900 | 34,50 | 50 777 | 96,63 | 69,90 |
| 1100 | 31,70 | 24 297 | 78,61 | 56,52 | 2000 | 34,85 | 54 245 | 98,41 | 71,29 |

Таблица X.6. Термодинамические функции газообразного моносульфида лантана

| T | $H_T - H_{298}$ | S_T^c | $-(G_T - H_{298})/T$ | T | $H_T - H_{298}$ | S_T^c | $-(G_T - H_{298})/T$ |
|------|-----------------|---------|----------------------|------|-----------------|---------|----------------------|
| 298 | 0 | 60,55 | 60,55 | 1500 | 10 620 | 74,75 | 67,67 |
| 400 | 870 | 63,07 | 60,90 | 1600 | 11 510 | 75,33 | 68,14 |
| 500 | 1740 | 65,01 | 61,53 | 1700 | 12 410 | 75,87 | 68,57 |
| 600 | 2620 | 66,61 | 62,24 | 1800 | 13 310 | 76,38 | 68,99 |
| 700 | 3500 | 67,97 | 62,97 | 1900 | 14 200 | 76,87 | 69,40 |
| 800 | 4390 | 69,16 | 63,67 | 2000 | 15 090 | 77,32 | 69,78 |
| 900 | 5280 | 70,20 | 64,33 | 2100 | 15 970 | 77,76 | 70,16 |
| 1000 | 6160 | 71,14 | 64,97 | 2200 | 16 870 | 78,16 | 70,49 |
| 1100 | 7060 | 71,98 | 65,56 | 2300 | 17 770 | 78,57 | 70,84 |
| 1200 | 7950 | 72,76 | 66,14 | 2400 | 18 640 | 78,94 | 71,17 |
| 1300 | 8840 | 73,48 | 66,68 | 2500 | 19 570 | 79,32 | 71,49 |
| 1400 | 9730 | 74,13 | 67,18 | | | | |

Таблица X.7. Термодинамические функции твердого моносульфида церия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,477 | 0 | 17,61 | 17,61 | 1500 | 14,737 | 16 234 | 38,08 | 27,26 |
| 400 | 11,990 | 1150 | 21,03 | 18,16 | 1600 | 14,837 | 17 714 | 39,03 | 27,96 |
| 500 | 12,397 | 2370 | 23,66 | 18,92 | 1700 | 14,917 | 19 202 | 39,98 | 28,63 |
| 600 | 12,760 | 3637 | 25,85 | 19,79 | 1800 | 15,000 | 20 697 | 40,78 | 29,28 |
| 700 | 13,148 | 4937 | 27,81 | 20,76 | 1900 | 15,076 | 21 743 | 41,58 | 30,14 |
| 800 | 13,495 | 6272 | 29,53 | 21,69 | 2000 | 15,149 | 23 709 | 42,36 | 30,51 |
| 900 | 13,786 | 7634 | 31,08 | 22,60 | 2100 | 15,224 | 25 226 | 43,09 | 31,08 |
| 1000 | 14,019 | 9024 | 32,48 | 23,46 | 2200 | 15,303 | 26 751 | 43,79 | 31,63 |
| 1100 | 14,217 | 10 434 | 33,76 | 24,27 | 2300 | 15,379 | 28 283 | 44,44 | 32,14 |
| 1200 | 14,392 | 11 864 | 34,96 | 25,07 | 2500 | 15,543 | 31 368 | 45,59 | 33,04 |
| 1300 | 14,523 | 13 309 | 36,06 | 25,82 | 2600 | 15,621 | 32 921 | 46,09 | 33,43 |
| 1400 | 14,635 | 14 764 | 37,07 | 26,53 | 2700 | 15,710 | 34 481 | 46,55 | 33,78 |

Таблица X.8. Термодинамические функции твердого полторного сульфида церия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 30,77 | 0 | 43,10 | 43,10 | 1200 | 33,51 | 28 987 | 87,44 | 63,28 |
| 400 | 31,08 | 3153 | 52,20 | 44,32 | 1300 | 33,81 | 32 353 | 90,13 | 65,24 |
| 500 | 31,38 | 6276 | 59,17 | 46,61 | 1400 | 34,12 | 35 749 | 92,65 | 67,11 |
| 600 | 31,68 | 9429 | 64,92 | 49,20 | 1500 | 34,42 | 39 176 | 95,01 | 68,89 |
| 700 | 31,99 | 12 613 | 69,82 | 51,80 | 1600 | 34,72 | 42 633 | 97,24 | 70,60 |
| 800 | 32,29 | 15 827 | 74,11 | 54,33 | 1700 | 35,03 | 46 121 | 99,36 | 72,23 |
| 900 | 32,60 | 19 071 | 77,93 | 56,74 | 1800 | 35,33 | 49 639 | 101,37 | 73,79 |
| 1000 | 32,90 | 22 346 | 81,38 | 59,04 | 1900 | 35,64 | 53 187 | 103,29 | 75,29 |
| 1100 | 33,20 | 25 651 | 84,53 | 61,21 | 2000 | 35,94 | 56 766 | 105,12 | 76,74 |

Т а б л и ц а X.9. Термодинамические функции газообразного моносulfида церия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 59,03 | 59,03 | 1500 | 10 610 | 73,19 | 66,12 |
| 400 | 870 | 61,53 | 59,36 | 1600 | 11 490 | 73,76 | 66,58 |
| 500 | 1735 | 63,47 | 60,00 | 1700 | 12 380 | 74,30 | 67,02 |
| 600 | 2610 | 65,07 | 60,72 | 1800 | 13 280 | 74,83 | 67,45 |
| 700 | 3490 | 66,42 | 61,43 | 1900 | 14 180 | 75,31 | 67,85 |
| 800 | 4380 | 67,60 | 62,13 | 2000 | 15 080 | 75,76 | 68,22 |
| 900 | 5260 | 68,65 | 62,81 | 2100 | 15 970 | 76,20 | 68,60 |
| 1000 | 6150 | 69,58 | 63,43 | 2200 | 16 840 | 76,61 | 68,96 |
| 1100 | 7040 | 70,43 | 64,03 | 2300 | 17 740 | 77,00 | 69,29 |
| 1200 | 7930 | 71,20 | 64,59 | 2400 | 18 650 | 77,38 | 69,61 |
| 1300 | 8830 | 71,92 | 65,13 | 2500 | 19 540 | 77,76 | 69,90 |
| 1400 | 9720 | 72,58 | 65,64 | | | | |

Т а б л и ц а X.10. Термодинамические функции твердого моносulfида празеодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,485 | 0 | 18,62 | 18,62 | 1500 | 14,798 | 16 313 | 39,77 | 28,89 |
| 400 | 11,995 | 1194 | 22,09 | 19,11 | 1600 | 14,892 | 17 798 | 40,72 | 29,60 |
| 500 | 12,416 | 2414 | 24,83 | 20,00 | 1700 | 14,987 | 19 288 | 41,62 | 30,27 |
| 600 | 12,768 | 3674 | 27,12 | 21,00 | 1800 | 15,067 | 20 788 | 42,47 | 30,92 |
| 700 | 13,167 | 4969 | 29,12 | 22,02 | 1900 | 15,151 | 22 295 | 43,27 | 31,54 |
| 800 | 13,530 | 6304 | 30,92 | 23,04 | 2000 | 15,231 | 23 810 | 44,02 | 32,12 |
| 900 | 13,822 | 7675 | 32,52 | 23,99 | 2100 | 15,306 | 25 333 | 44,73 | 32,67 |
| 1000 | 14,050 | 9073 | 33,97 | 24,90 | 2200 | 15,390 | 26 863 | 45,40 | 33,19 |
| 1100 | 14,254 | 10 488 | 35,32 | 25,79 | 2300 | 15,478 | 28 400 | 46,03 | 33,68 |
| 1200 | 14,429 | 11 923 | 36,57 | 26,63 | 2400 | 15,561 | 29 945 | 46,63 | 34,15 |
| 1300 | 14,567 | 13 373 | 37,72 | 27,43 | 2500 | 15,646 | 31 498 | 47,20 | 34,60 |
| 1400 | 14,693 | 14 837 | 38,77 | 28,17 | | | | | |

Т а б л и ц а X.11. Термодинамические функции твердого sulfида празеодима Pr_3S_4

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 42,82 | 0 | 61,20 | 61,20 | 1200 | 46,21 | 40 153 | 122,68 | 89,22 |
| 400 | 43,20 | 4387 | 73,86 | 62,89 | 1300 | 46,59 | 44 793 | 126,39 | 91,94 |
| 500 | 43,58 | 8726 | 83,54 | 66,09 | 1400 | 46,96 | 49 471 | 129,86 | 94,52 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{297}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|--------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|--------|----------------------------------|
| 600 | 43,96 | 13 103 | 91,52 | 69,68 | 1500 | 47,34 | 54 186 | 133,14 | 96,99 |
| 700 | 44,33 | 17 519 | 98,32 | 73,30 | 1600 | 47,72 | 58 939 | 136,18 | 99,34 |
| 800 | 44,71 | 21 968 | 104,27 | 76,80 | 1700 | 48,09 | 63 729 | 139,08 | 101,60 |
| 900 | 45,08 | 26 459 | 109,55 | 80,16 | 1800 | 48,47 | 68 557 | 141,84 | 103,76 |
| 1000 | 45,46 | 30 936 | 114,32 | 83,34 | 1900 | 48,84 | 73 423 | 144,47 | 105,83 |
| 1100 | 45,84 | 35 551 | 118,67 | 86,36 | 2000 | 49,22 | 78 326 | 146,99 | 107,83 |

Таблица X.12. Термодинамические функции газообразного моносulfида празеодима

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 60,53 | 60,53 | 1500 | 10 620 | 74,73 | 67,65 |
| 400 | 870 | 63,05 | 60,88 | 1600 | 11 510 | 75,30 | 68,11 |
| 500 | 1740 | 64,99 | 61,51 | 1700 | 12 410 | 75,85 | 68,55 |
| 600 | 2620 | 66,59 | 62,22 | 1800 | 13 310 | 76,36 | 68,97 |
| 700 | 3500 | 67,95 | 62,95 | 1900 | 14 200 | 76,84 | 69,32 |
| 800 | 4390 | 69,13 | 63,64 | 2000 | 15 090 | 77,30 | 69,76 |
| 900 | 5280 | 70,18 | 64,31 | 2100 | 15 970 | 77,73 | 70,13 |
| 1000 | 6160 | 71,12 | 64,96 | 2200 | 16 860 | 78,14 | 70,48 |
| 1100 | 7050 | 71,96 | 65,55 | 2300 | 17 760 | 78,54 | 70,82 |
| 1200 | 7950 | 72,74 | 66,12 | 2400 | 18 660 | 78,93 | 71,16 |
| 1300 | 8840 | 73,46 | 66,66 | 2500 | 19 570 | 79,30 | 71,47 |
| 1400 | 9730 | 74,14 | 67,19 | | | | |

Таблица X.13. Термодинамические функции твердого моносulfида неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------------|-------|----------------------------------|------|--------|-----------------------------|-------|----------------------------------|
| 298 | 11,454 | 0 | 17,61 | 17,61 | 1400 | 13,592 | 14 077 | 36,61 | 26,56 |
| 400 | 11,927 | 1192 | 21,08 | 18,10 | 1500 | 13,720 | 15 443 | 37,56 | 27,26 |
| 500 | 12,221 | 2397 | 23,77 | 18,98 | 1600 | 13,851 | 16 823 | 38,46 | 27,95 |
| 600 | 12,430 | 3637 | 25,96 | 19,90 | 1700 | 13,980 | 18 215 | 39,32 | 28,61 |
| 700 | 12,612 | 4892 | 27,86 | 20,37 | 1800 | 14,111 | 19 620 | 40,14 | 29,24 |
| 800 | 12,771 | 6162 | 29,51 | 21,81 | 1900 | 14,239 | 21 038 | 40,92 | 29,85 |
| 900 | 12,930 | 7447 | 30,96 | 22,69 | 2000 | 14,365 | 22 469 | 41,66 | 30,43 |
| 1000 | 13,058 | 8747 | 32,26 | 23,51 | 2100 | 14,496 | 23 913 | 42,37 | 30,98 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1100 | 13,198 | 10 059 | 33,48 | 24,34 | 2200 | 14,626 | 25 370 | 43,05 | 31,52 |
| 1200 | 13,331 | 11 384 | 34,56 | 25,07 | 2300 | 14,753 | 26 840 | 43,70 | 32,05 |
| 1300 | 13,461 | 12 724 | 35,61 | 25,82 | 2400 | 14,881 | 28 323 | 44,32 | 32,52 |

Таблица X.14. Термодинамические функции твердого полторного сульфида неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 29,28 | 0 | 44,28 | 44,28 | 1200 | 32,16 | 27 708 | 86,62 | 63,53 |
| 400 | 29,61 | 3003 | 52,94 | 45,44 | 1300 | 32,48 | 30 940 | 89,21 | 65,41 |
| 500 | 29,93 | 5979 | 59,59 | 47,63 | 1400 | 32,80 | 34 204 | 91,63 | 67,19 |
| 600 | 30,24 | 8988 | 65,07 | 50,09 | 1500 | 33,12 | 37 499 | 93,90 | 68,90 |
| 700 | 30,56 | 12 028 | 69,76 | 52,57 | 1600 | 33,43 | 40 827 | 96,05 | 70,53 |
| 800 | 30,88 | 15 100 | 73,86 | 54,98 | 1700 | 33,75 | 44 186 | 98,08 | 72,09 |
| 900 | 31,20 | 18 204 | 77,51 | 57,29 | 1800 | 34,07 | 47 577 | 100,02 | 73,59 |
| 1000 | 31,52 | 21 341 | 80,82 | 59,48 | 1900 | 34,39 | 51 000 | 101,87 | 75,03 |
| 1100 | 31,84 | 24 508 | 83,84 | 61,56 | 2000 | 34,71 | 54 456 | 103,64 | 76,42 |

Таблица X.15. Термодинамические функции газообразного моносульфида неодима

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 61,40 | 61,40 | 1500 | 10 620 | 75,60 | 68,52 |
| 400 | 870 | 63,92 | 61,75 | 1600 | 11 510 | 76,17 | 68,98 |
| 500 | 1740 | 65,86 | 62,38 | 1700 | 12 410 | 76,73 | 69,43 |
| 600 | 2620 | 67,47 | 63,10 | 1800 | 13 310 | 77,24 | 69,85 |
| 700 | 3500 | 68,82 | 63,82 | 1900 | 14 200 | 77,72 | 70,25 |
| 800 | 4390 | 70,01 | 64,52 | 2000 | 15 090 | 78,17 | 70,63 |
| 900 | 5280 | 71,06 | 65,19 | 2100 | 15 970 | 78,61 | 71,01 |
| 1000 | 6160 | 71,99 | 65,83 | 2200 | 16 860 | 79,01 | 71,35 |
| 1100 | 7050 | 72,83 | 66,52 | 2300 | 17 760 | 79,43 | 71,71 |
| 1200 | 7950 | 73,62 | 67,00 | 2400 | 18 660 | 79,81 | 72,04 |
| 1300 | 8840 | 74,33 | 67,53 | 2500 | 19 570 | 80,18 | 72,35 |
| 1400 | 9730 | 74,98 | 68,03 | | | - | |

Таблица X.16. Термодинамические функции твердого моносulfида самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 13,633 | 0 | 24,15 | 24,15 | 1200 | 12,945 | 12 115 | 43,03 |
| 400 | 13,818 | 1411 | 28,23 | 24,7 | 1300 | 12,887 | 13 405 | 44,08 |
| 500 | 13,808 | 2792 | 31,28 | 25,70 | 1400 | 12,849 | 14 690 | 45,03 |
| 600 | 13,657 | 4165 | 33,78 | 26,84 | 1500 | 12,814 | 15 970 | 45,88 |
| 700 | 13,530 | 5525 | 35,83 | 27,94 | 1600 | 12,794 | 17 249 | 46,69 |
| 800 | 13,367 | 6868 | 37,63 | 29,05 | 1700 | 12,779 | 18 257 | 47,47 |
| 900 | 13,224 | 8198 | 39,23 | 30,12 | 1800 | 12,769 | 19 804 | 48,20 |
| 1000 | 13,110 | 9513 | 40,63 | 31,12 | 1900 | 12,765 | 21 080 | 48,89 |
| 1100 | 13,020 | 10 818 | 41,88 | 32,05 | 2000 | 12,767 | 22 355 | 49,54 |

Таблица X.17. Термодинамические функции газообразного моносulfида самария

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 62,77 | 62,77 | 1500 | 10 650 | 77,02 | 69,92 |
| 400 | 890 | 65,31 | 63,09 | 1600 | 11 560 | 77,60 | 70,38 |
| 500 | 1760 | 67,26 | 63,74 | 1700 | 12 450 | 78,14 | 70,82 |
| 600 | 2640 | 68,87 | 64,47 | 1800 | 13 330 | 78,65 | 71,24 |
| 700 | 3540 | 70,23 | 65,17 | 1900 | 14 220 | 79,13 | 71,65 |
| 800 | 4420 | 71,42 | 65,90 | 2000 | 15 120 | 79,58 | 72,02 |
| 900 | 5300 | 72,46 | 66,57 | 2100 | 16 020 | 80,03 | 72,40 |
| 1000 | 6200 | 73,40 | 67,20 | 2200 | 16 920 | 80,45 | 72,76 |
| 1100 | 7090 | 74,26 | 67,81 | 2300 | 17 820 | 80,84 | 73,09 |
| 1200 | 7680 | 75,03 | 68,38 | 2400 | 18 710 | 81,22 | 73,42 |
| 1300 | 8870 | 75,74 | 68,92 | 2500 | 19 610 | 81,58 | 73,74 |
| 1400 | 9760 | 76,40 | 69,43 | | | | |

Таблица X.18. Термодинамические функции твердого моносulfида европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,18 | 0 | 22,89 | 22,89 | 1000 | 13,04 | 8675 | 38,04 | 29,36 |
| 400 | 12,35 | 1252 | 26,51 | 23,38 | 1100 | 13,24 | 9989 | 39,29 | 30,21 |
| 500 | 12,43 | 2491 | 29,28 | 24,30 | 1200 | 13,43 | 11 323 | 40,45 | 31,02 |
| 600 | 12,50 | 3737 | 31,55 | 25,32 | 1300 | 13,65 | 12 677 | 41,53 | 31,78 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 700 | 12,58 | 4991 | 33,49 | 26,36 | 1400 | 13,83 | 14 050 | 42,55 | 32,52 |
| 800 | 12,65 | 6253 | 35,17 | 27,36 | 1500 | 14,03 | 15 444 | 43,51 | 33,22 |
| 900 | 12,84 | 7380 | 36,67 | 28,47 | 1600 | 14,23 | 16 857 | 44,43 | 33,89 |

Таблица X. 19. Термодинамические функции газообразного моносульфида европия

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|---------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 63,72 | 63,72 | 1500 | 10 650 | 77,68 | 70,88 |
| 400 | 890 | 66,26 | 64,04 | 1600 | 11 560 | 78,55 | 71,33 |
| 500 | 1760 | 68,22 | 64,70 | 1700 | 12 450 | 79,09 | 71,77 |
| 600 | 2640 | 69,82 | 65,42 | 1800 | 13 330 | 79,60 | 72,19 |
| 700 | 3540 | 71,19 | 66,13 | 1900 | 14 220 | 80,08 | 72,60 |
| 800 | 4420 | 72,37 | 66,85 | 2000 | 15 120 | 80,54 | 72,98 |
| 900 | 5300 | 73,42 | 67,53 | 2100 | 16 020 | 80,98 | 73,35 |
| 1000 | 6200 | 74,36 | 68,16 | 2200 | 16 920 | 81,41 | 73,72 |
| 1100 | 7090 | 75,21 | 68,76 | 2300 | 17 820 | 81,81 | 74,06 |
| 1200 | 7980 | 75,98 | 69,33 | 2400 | 18 710 | 82,18 | 74,38 |
| 1300 | 8870 | 76,70 | 69,88 | 2500 | 19 610 | 82,54 | 74,70 |
| 1400 | 9760 | 77,35 | 70,38 | | | | |

Таблица X. 20. Термодинамические функции твердого моносульфида гадолия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|--------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,547 | 0 | 20,69 | 20,69 | 1300 | 13,378 | 12 668 | 38,57 | 28,83 |
| 400 | 11,970 | 1194 | 24,04 | 21,06 | 1400 | 13,503 | 14 014 | 39,51 | 29,50 |
| 500 | 12,237 | 2406 | 26,74 | 21,93 | 1500 | 13,623 | 15 364 | 40,38 | 30,14 |
| 600 | 12,425 | 3643 | 28,95 | 22,88 | 1600 | 13,748 | 16 734 | 41,25 | 30,79 |
| 700 | 12,593 | 4894 | 30,81 | 23,82 | 1700 | 13,868 | 18 114 | 42,04 | 31,38 |
| 800 | 12,738 | 6156 | 32,45 | 24,76 | 1800 | 13,992 | 19 504 | 42,80 | 31,96 |
| 900 | 12,880 | 7431 | 33,92 | 25,66 | 1900 | 14,111 | 20 907 | 43,51 | 32,51 |
| 1000 | 13,001 | 8721 | 35,23 | 26,51 | 2000 | 14,230 | 22 322 | 44,20 | 33,04 |
| 1100 | 13,130 | 10 023 | 36,44 | 27,33 | 2100 | 14,349 | 23 749 | 44,85 | 33,54 |
| 1200 | 13,253 | 11 338 | 37,54 | 28,09 | 2200 | 14,469 | 25 189 | 45,48 | 34,03 |

Таблица X.21. Термодинамические функции газообразного моносульфида гадолиния

| T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 0 | 62,48 | 62,48 | 1500 | 10 620 | 76,67 | 69,59 |
| 400 | 870 | 65,00 | 62,83 | 1600 | 11 510 | 77,25 | 70,06 |
| 500 | 1740 | 66,94 | 63,46 | 1700 | 12 410 | 77,79 | 70,49 |
| 600 | 2620 | 68,54 | 64,17 | 1800 | 13 310 | 78,31 | 70,92 |
| 700 | 3500 | 69,90 | 64,90 | 1900 | 14 200 | 78,79 | 71,32 |
| 800 | 4390 | 71,08 | 65,59 | 2000 | 15 090 | 79,24 | 71,70 |
| 900 | 5280 | 72,03 | 66,16 | 2100 | 15 970 | 79,68 | 72,08 |
| 1000 | 6160 | 73,06 | 66,90 | 2200 | 16 860 | 80,08 | 72,42 |
| 1100 | 7050 | 73,91 | 67,50 | 2300 | 17 760 | 80,48 | 72,76 |
| 1200 | 7950 | 74,68 | 68,07 | 2400 | 18 660 | 80,88 | 73,11 |
| 1300 | 8840 | 75,40 | 68,60 | 2500 | 19 570 | 81,24 | 73,41 |
| 1400 | 9730 | 76,06 | 69,11 | | | | |

Таблица X.22. Термодинамические функции газообразного моносульфида тербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,20 | 0 | 63,82 | 63,82 | 1200 | 8,88 | 7875 | 75,89 | 69,33 |
| 400 | 8,51 | 854 | 66,28 | 64,15 | 1300 | 8,89 | 8763 | 76,60 | 69,68 |
| 500 | 8,65 | 1713 | 68,20 | 64,77 | 1400 | 8,89 | 9652 | 77,26 | 70,37 |
| 600 | 8,73 | 2582 | 69,78 | 65,48 | 1500 | 8,90 | 10 542 | 77,88 | 70,85 |
| 700 | 8,78 | 3457 | 71,13 | 66,19 | 1600 | 8,91 | 11 433 | 78,45 | 71,31 |
| 800 | 8,81 | 4337 | 72,31 | 66,89 | 1700 | 8,91 | 12 324 | 78,99 | 71,74 |
| 900 | 8,83 | 5219 | 73,35 | 67,55 | 1800 | 8,92 | 13 216 | 79,50 | 72,16 |
| 1000 | 8,85 | 6103 | 74,28 | 68,12 | 1900 | 8,93 | 14 108 | 79,98 | 72,56 |
| 1100 | 8,86 | 6988 | 75,12 | 68,77 | 2000 | 8,93 | 15 001 | 80,44 | 72,94 |

Таблица X. 23. Термодинамические функции газообразного моносульфида диспрозия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,20 | 0 | 63,52 | 63,52 | 1100 | 8,86 | 6988 | 74,82 | 68,47 |
| 400 | 8,51 | 854 | 65,98 | 63,85 | 1200 | 8,88 | 7875 | 75,59 | 69,03 |
| 500 | 8,65 | 1741 | 67,90 | 64,47 | 1300 | 8,89 | 8763 | 76,30 | 69,56 |
| | | | | | 1400 | 8,89 | 9652 | 76,96 | 70,07 |
| 600 | 8,73 | 2582 | 69,48 | 65,18 | 1500 | 8,90 | 10 542 | 77,58 | 70,55 |
| | | | | | 1600 | 8,91 | 11 433 | 78,15 | 71,01 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 700 | 8,78 | 3457 | 70,83 | 65,89 | 1700 | 8,91 | 12 324 | 78,69 | 71,44 |
| 800 | 8,81 | 4337 | 72,01 | 66,59 | 1800 | 8,92 | 13 216 | 79,20 | 71,86 |
| 900 | 8,83 | 5219 | 73,05 | 67,25 | 1900 | 8,93 | 14 108 | 79,68 | 72,26 |
| 1000 | 8,85 | 6103 | 73,98 | 67,87 | 2000 | 8,93 | 15 001 | 80,14 | 72,64 |

Таблица X.24.

Термодинамические функции
газообразного моносульфида
гольмия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,20 | 0 | 63,92 | 63,92 |
| 400 | 8,51 | 854 | 66,38 | 64,25 |
| 500 | 8,65 | 1713 | 68,30 | 64,87 |
| 600 | 8,73 | 2582 | 69,88 | 65,58 |
| 700 | 8,78 | 3457 | 71,23 | 66,29 |
| 800 | 8,81 | 4337 | 72,41 | 66,99 |
| 900 | 8,83 | 5219 | 73,45 | 67,65 |
| 1000 | 8,85 | 6103 | 74,38 | 68,22 |
| 1100 | 8,86 | 6988 | 75,22 | 68,87 |
| 1200 | 8,88 | 7875 | 75,99 | 69,43 |
| 1300 | 8,89 | 8763 | 76,70 | 69,96 |
| 1400 | 8,89 | 9652 | 77,36 | 70,47 |
| 1500 | 8,90 | 10 542 | 77,98 | 70,95 |
| 1600 | 8,91 | 11 433 | 78,55 | 71,41 |
| 1700 | 8,91 | 12 324 | 79,09 | 71,84 |
| 1800 | 8,92 | 13 216 | 79,60 | 72,26 |
| 1900 | 8,93 | 14 108 | 80,08 | 72,66 |
| 2000 | 8,93 | 15 001 | 80,54 | 73,04 |

Таблица X.26.

Термодинамические функции
газообразного моносульфида
тулия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,20 | 0 | 61,81 | 61,81 |
| 400 | 8,51 | 854 | 64,27 | 62,14 |
| 500 | 8,65 | 1713 | 66,19 | 62,76 |

Таблица X. 25.

Термодинамические функции
газообразного моносульфида
эрбия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,20 | 0 | 62,58 | 62,58 |
| 400 | 8,51 | 854 | 65,04 | 62,91 |
| 500 | 8,65 | 1713 | 66,96 | 63,53 |
| 600 | 8,73 | 2582 | 68,54 | 64,24 |
| 700 | 8,78 | 3457 | 69,89 | 64,95 |
| 800 | 8,81 | 4337 | 71,07 | 65,65 |
| 900 | 8,83 | 5219 | 72,11 | 66,31 |
| 1000 | 8,85 | 6103 | 73,04 | 66,93 |
| 1100 | 8,86 | 6988 | 73,88 | 67,53 |
| 1200 | 8,88 | 7875 | 74,65 | 68,09 |
| 1300 | 8,89 | 8763 | 75,36 | 68,62 |
| 1400 | 8,89 | 9652 | 76,02 | 69,13 |
| 1500 | 8,90 | 10 542 | 76,64 | 69,61 |
| 1600 | 8,91 | 11 433 | 77,21 | 70,07 |
| 1700 | 8,91 | 12 324 | 77,75 | 70,50 |
| 1800 | 8,92 | 13 216 | 78,26 | 70,92 |
| 1900 | 8,93 | 14 108 | 78,74 | 71,32 |
| 2000 | 8,93 | 15 001 | 79,20 | 71,70 |

Таблица X.27.

Термодинамические функции
газообразного моносульфида
иттербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,40 | 0 | 61,49 | 61,49 |
| 400 | 8,63 | 870 | 64,00 | 61,82 |
| 500 | 8,74 | 1739 | 65,94 | 62,46 |

Продолжение табл. X. 26

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 600 | 8,73 | 2582 | 67,71 | 63,46 |
| 700 | 8,78 | 3457 | 69,12 | 64,18 |
| 800 | 8,81 | 4337 | 70,30 | 64,88 |
| 900 | 8,83 | 5219 | 71,34 | 65,54 |
| 1000 | 8,85 | 6103 | 72,27 | 66,11 |
| 1100 | 8,86 | 6988 | 73,11 | 66,76 |
| 1200 | 8,88 | 7875 | 73,88 | 67,32 |
| 1300 | 8,89 | 8763 | 74,59 | 67,85 |
| 1400 | 8,89 | 9652 | 75,25 | 68,36 |
| 1500 | 8,90 | 10 542 | 75,87 | 68,84 |
| 1600 | 8,91 | 11 433 | 76,44 | 69,30 |
| 1700 | 8,91 | 12 324 | 76,98 | 69,73 |
| 1800 | 8,92 | 13 216 | 77,49 | 70,15 |
| 1900 | 8,93 | 14 108 | 77,97 | 70,55 |
| 2000 | 8,93 | 15 001 | 78,45 | 70,93 |

Продолжение табл. X. 27

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 600 | 8,79 | 2616 | 67,54 | 63,18 |
| 700 | 8,83 | 3497 | 68,90 | 63,90 |
| 800 | 8,85 | 4381 | 70,08 | 64,60 |
| 900 | 8,87 | 5267 | 71,12 | 65,27 |
| 1000 | 8,88 | 6155 | 72,06 | 65,98 |
| 1100 | 8,89 | 7043 | 72,90 | 66,50 |
| 1200 | 8,90 | 7933 | 73,68 | 67,06 |
| 1300 | 8,91 | 8823 | 74,39 | 67,60 |
| 1400 | 8,91 | 9714 | 75,05 | 68,11 |
| 1500 | 8,92 | 10 605 | 75,66 | 68,59 |
| 1600 | 8,92 | 11 497 | 76,24 | 69,05 |
| 1700 | 8,92 | 12 389 | 76,78 | 69,49 |
| 1800 | 8,93 | 13 282 | 77,29 | 69,91 |
| 1900 | 8,93 | 14 175 | 77,77 | 70,31 |
| 2000 | 8,93 | 15 068 | 78,23 | 70,70 |

Таблица X.28. Термодинамические функции газообразного моносульфида лютетия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,20 | 0 | 60,52 | 60,52 | 1200 | 8,88 | 7875 | 72,59 | 66,03 |
| 400 | 8,51 | 854 | 62,98 | 60,85 | 1300 | 8,89 | 8763 | 73,30 | 66,56 |
| 500 | 8,65 | 1713 | 64,90 | 61,47 | 1400 | 8,89 | 9652 | 73,96 | 67,07 |
| 600 | 8,73 | 2582 | 66,48 | 62,18 | 1500 | 8,90 | 10 542 | 74,58 | 67,55 |
| 700 | 8,78 | 3457 | 67,83 | 62,89 | 1600 | 8,91 | 11 433 | 75,15 | 68,01 |
| 800 | 8,81 | 4337 | 69,01 | 63,59 | 1700 | 8,91 | 12 324 | 75,69 | 68,44 |
| 900 | 8,83 | 5219 | 70,05 | 64,25 | 1800 | 8,92 | 13 216 | 76,20 | 68,86 |
| 1000 | 8,85 | 6103 | 70,98 | 64,87 | 1900 | 8,93 | 14 108 | 76,68 | 69,26 |
| 1100 | 8,86 | 6988 | 71,82 | 65,47 | 2000 | 8,93 | 15 001 | 77,14 | 69,64 |

Таблица X. 29. Термодинамические функции серы в конденсированном состоянии

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|---------------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298,15 | 5,430 | 0 | 7,600 | 7,600 |
| 368,54 (α) | 5,778 | 395 | 8,786 | 7,714 |
| 368,54 (β) | 5,913 | 491 | 9,047 | 7,714 |
| 388,36 (β) | 6,053 | 609 | 9,500 | 7,932 |
| 388,36 (l) | 7,579 | 1019 | 10,557 | 7,932 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|--------|---------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 400 | 7,712 | 1111 | 10,776 | 7,999 |
| 420 | 8,190 | 1272 | 11,161 | 8,132 |
| 430 | 11,930 | 1386 | 11,448 | 8,246 |
| 440 | 10,800 | 1464 | 11,627 | 8,300 |
| 460 | 9,925 | 1668 | 12,093 | 8,467 |
| 480 | 9,432 | 1863 | 12,522 | 8,641 |
| 500 | 9,095 | 2049 | 12,892 | 8,794 |
| 600 | 8,205 | 2909 | 14,442 | 9,594 |
| 700 | 7,795 | 3705 | 15,677 | 10,384 |
| 717,75 | 7,694 | 3836 | 15,862 | 10,518 |
| 800 | (7,435) | (4436) | (16,419) | (10,874) |

Таблица X.30. Значения молекулярных весов, коэффициентов уравнения теплоемкости, энтальпия $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ и стандартной энтропии S_{298}° газообразных молекул серы

| Молекула | Молекулярный вес | $C_p = a + b \cdot 10^{-5} T - c \cdot 10^8 \times T^{-2}$ | | | $C_p, 298$ | $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ | S_{298}° |
|----------|------------------|--|--------|--------|------------|-----------------------------|-----------------|
| | | a | b | c | | | |
| S | 32,064 | 5,260 | -0,100 | -0,360 | 5,64 | 1590 | 40,084 |
| S_2 | 64,128 | 8,720 | 0,160 | 0,900 | 7,75 | 2140 | 54,500 |
| S_3 | 96,192 | 13,766 | 0,0761 | 1,512 | 12,09 | 2901 | 65,954 |
| S_4 | 128,256 | 19,729 | 0,0752 | 1,6978 | 17,84 | 4112 | 77,894 |
| S_5 | 160,320 | 24,450 | 0,203 | 3,931 | 21,08 | 4357 | 76,700 |
| S_6 | 192,384 | 31,493 | 0,1604 | 4,109 | 26,91 | 5362 | 84,581 |
| S_7 | 224,448 | 37,263 | 0,261 | 5,578 | 31,06 | 6043 | 94,192 |
| S_8 | 256,512 | 43,302 | 0,221 | 5,446 | 37,24 | 7411 | 101,13 |

Таблица X.31. Термодинамические функции газообразных атомов серы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 5,64 | 0 | 40,09 | 40,09 |
| 400 | 5,45 | 563 | 41,72 | 40,31 |
| 500 | 5,35 | 1103 | 42,92 | 40,72 |
| 600 | 5,30 | 1635 | 43,89 | 41,17 |
| 700 | 5,26 | 2163 | 44,71 | 41,62 |

Таблица X.32. Термодинамические функции газообразных двухатомных молекул серы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 7,75 | 0 | 54,50 | 54,50 |
| 400 | 8,22 | 818 | 56,86 | 54,81 |
| 500 | 8,44 | 1652 | 58,72 | 55,41 |
| 600 | 8,57 | 2503 | 60,27 | 56,10 |
| 700 | 8,65 | 3364 | 61,60 | 56,79 |

Продолжение табл. X.31

| T | C_L | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 800 | 5,24 | 2688 | 45,41 | 42,05 |
| 900 | 5,21 | 3211 | 46,02 | 42,46 |
| 1000 | 5,20 | 3731 | 46,57 | 42,84 |
| 1100 | 5,18 | 4250 | 47,07 | 43,20 |
| 1200 | 5,17 | 4767 | 47,52 | 43,54 |
| 1300 | 5,15 | 5283 | 47,93 | 43,87 |
| 1400 | 5,14 | 5798 | 48,31 | 44,17 |
| 1500 | 5,13 | 6314 | 48,67 | 44,46 |
| 1600 | 5,11 | 6823 | 49,00 | 44,73 |
| 1700 | 5,10 | 7334 | 49,31 | 44,99 |
| 1800 | 5,09 | 7843 | 49,60 | 45,24 |
| 1900 | 5,08 | 8352 | 49,87 | 45,48 |
| 2000 | 5,07 | 8859 | 50,13 | 45,70 |

Продолжение табл. X.32

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 800 | 8,71 | 4232 | 62,76 | 57,47 |
| 900 | 8,75 | 5105 | 63,78 | 58,11 |
| 1000 | 8,79 | 5982 | 64,71 | 58,73 |
| 1100 | 8,82 | 6862 | 65,55 | 59,31 |
| 1200 | 8,85 | 7746 | 66,32 | 59,86 |
| 1300 | 8,87 | 8632 | 67,03 | 60,38 |
| 1400 | 8,90 | 9521 | 67,68 | 60,88 |
| 1500 | 8,92 | 10 412 | 68,30 | 61,36 |
| 1600 | 8,94 | 11 305 | 68,87 | 61,81 |
| 1700 | 8,96 | 12 200 | 69,42 | 62,24 |
| 1800 | 8,98 | 13 097 | 69,93 | 62,65 |
| 1900 | 9,00 | 13 996 | 70,42 | 63,05 |
| 2000 | 9,02 | 14 897 | 70,88 | 63,43 |

Таблица X.33. Термодинамические функции газообразных грехатомных молекул серы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_L | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,09 | 0 | 65,95 | 65,95 | 1200 | 13,75 | 12 086 | 84,40 | 74,32 |
| 400 | 12,85 | 1277 | 69,63 | 66,44 | 1300 | 13,78 | 13 463 | 85,50 | 75,14 |
| 500 | 13,00 | 2581 | 72,54 | 67,38 | 1400 | 13,80 | 14 814 | 86,52 | 75,92 |
| 600 | 13,39 | 3912 | 74,97 | 68,45 | 1500 | 13,81 | 16 222 | 87,47 | 76,66 |
| 700 | 13,51 | 5257 | 77,04 | 69,53 | 1600 | 13,83 | 17 604 | 88,36 | 77,36 |
| 800 | 13,59 | 6613 | 78,85 | 70,58 | 1700 | 13,84 | 18 988 | 89,20 | 78,03 |
| 900 | 13,65 | 7975 | 80,45 | 71,59 | 1800 | 13,86 | 20 373 | 89,99 | 78,68 |
| 1000 | 13,69 | 9342 | 81,89 | 72,55 | 1900 | 13,87 | 21 759 | 90,74 | 79,29 |
| 1100 | 13,72 | 10 713 | 83,20 | 73,46 | 2000 | 13,88 | 23 146 | 91,45 | 79,88 |

Таблица X.34. Термодинамические функции газообразных четырехатомных молекул серы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 17,84 | 0 | 77,89 | 77,89 | 1200 | 19,70 | 17 418 | 104,54 | 90,03 |
| 400 | 18,70 | 1869 | 83,28 | 78,61 | 1300 | 19,73 | 19 389 | 106,12 | 91,21 |
| 500 | 19,09 | 3761 | 87,50 | 79,98 | 1400 | 19,75 | 21 363 | 107,58 | 92,32 |
| 600 | 19,30 | 5681 | 91,00 | 81,53 | 1500 | 19,77 | 23 338 | 108,95 | 93,39 |
| 700 | 19,44 | 7618 | 93,99 | 83,10 | 1600 | 19,78 | 25 316 | 110,22 | 94,40 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 800 | 19,52 | 9567 | 96,59 | 84,63 | 1700 | 19,80 | 27 295 | 111,42 | 95,37 |
| 900 | 19,59 | 11 522 | 98,89 | 86,09 | 1800 | 19,81 | 29 276 | 112,55 | 96,29 |
| 1000 | 19,63 | 13 484 | 100,96 | 87,47 | 1900 | 19,82 | 31 257 | 113,63 | 97,17 |
| 1100 | 19,67 | 15 449 | 102,83 | 88,79 | 2000 | 19,84 | 33 240 | 114,64 | 98,02 |

Таблица X. 35. Термодинамические функции газообразных пятиатомных молекул серы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 21,08 | 0 | 76,70 | 76,70 | 1200 | 25,42 | 22 101 | 110,26 | 91,84 |
| 400 | 23,07 | 2266 | 83,23 | 77,56 | 1300 | 25,48 | 24 646 | 112,29 | 93,34 |
| 500 | 23,98 | 4624 | 88,48 | 79,24 | 1400 | 25,53 | 27 197 | 114,19 | 94,76 |
| 600 | 24,48 | 7049 | 92,90 | 81,16 | 1500 | 25,58 | 29 753 | 115,95 | 96,11 |
| 700 | 24,79 | 9515 | 96,70 | 83,11 | 1600 | 25,62 | 32 313 | 117,60 | 97,40 |
| 800 | 25,00 | 12 004 | 100,03 | 85,02 | 1700 | 25,66 | 34 877 | 119,16 | 98,64 |
| 900 | 25,15 | 14 511 | 102,98 | 86,86 | 1800 | 25,69 | 37 445 | 120,62 | 99,82 |
| 1000 | 25,26 | 17 032 | 105,64 | 88,60 | 1900 | 25,73 | 40 016 | 122,01 | 100,95 |
| 1100 | 25,35 | 19 562 | 108,05 | 90,26 | 2000 | 25,76 | 42 590 | 123,33 | 102,04 |

Таблица X.36. Термодинамические функции газообразных шестиатомных молекул серы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 26,91 | 0 | 84,58 | 84,58 | 1100 | 31,33 | 24 341 | 123,69 | 101,56 |
| 400 | 28,99 | 2866 | 92,84 | 85,67 | 1200 | 31,40 | 27 478 | 126,42 | 103,52 |
| 500 | 29,93 | 5817 | 99,42 | 87,78 | 1300 | 31,46 | 30 621 | 128,94 | 105,38 |
| 600 | 30,45 | 8838 | 104,93 | 90,19 | 1400 | 31,51 | 33 769 | 131,27 | 107,15 |
| 700 | 30,77 | 11 900 | 109,64 | 92,64 | 1500 | 31,55 | 36 922 | 133,45 | 108,83 |
| 800 | 30,98 | 14 988 | 113,77 | 95,03 | 1600 | 31,59 | 40 079 | 135,48 | 110,43 |
| 900 | 31,13 | 18 094 | 117,43 | 97,38 | 1700 | 31,62 | 43 240 | 137,40 | 111,96 |
| 1000 | 31,24 | 21 213 | 120,71 | 99,50 | 1800 | 31,65 | 46 404 | 139,21 | 113,43 |
| | | | | | 1900 | 31,68 | 49 571 | 140,92 | 114,83 |
| | | | | | 2000 | 31,71 | 52 741 | 142,55 | 116,18 |

Таблица X.37. Термодинамические функции газообразных семиятомных молекул серы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^c - H_{298}^\circ$ | S_T^c | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-------------------------|---------|----------------------------------|
| 298 | 31,06 | 0 | 94,19 | 94,19 | 1200 | 37,19 | 32 380 | 143,39 | 116,40 |
| 400 | 33,88 | 3332 | 103,79 | 95,46 | 1300 | 37,27 | 36 104 | 146,37 | 118,59 |
| 500 | 35,16 | 6792 | 111,50 | 97,92 | 1400 | 37,34 | 39 834 | 149,13 | 120,68 |
| 600 | 35,87 | 10 346 | 117,98 | 100,74 | 1500 | 37,41 | 43 572 | 151,71 | 122,66 |
| 700 | 36,31 | 13 957 | 123,55 | 103,61 | 1600 | 37,46 | 47 316 | 154,13 | 124,55 |
| 800 | 36,60 | 17 603 | 128,41 | 106,41 | 1700 | 37,51 | 51 065 | 156,40 | 126,36 |
| 900 | 36,81 | 21 274 | 123,74 | 109,10 | 1800 | 37,56 | 54 818 | 158,54 | 128,09 |
| 1000 | 36,97 | 24 963 | 136,62 | 111,66 | 1900 | 37,60 | 58 577 | 160,58 | 129,75 |
| 1100 | 37,09 | 28 666 | 140,15 | 114,09 | 2000 | 37,65 | 62 339 | 162,51 | 131,34 |

Таблица X.38. Термодинамические функции газообразных восьмиятомных молекул серы

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^c - H_{298}^\circ$ | S_T^c | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-------------------------|---------|----------------------------------|
| 298 | 37,24 | 0 | 101,13 | 101,13 | 1200 | 43,19 | 37 834 | 158,77 | 127,24 |
| 400 | 39,99 | 3958 | 112,53 | 102,64 | 1300 | 43,27 | 42 156 | 162,23 | 129,80 |
| 500 | 41,23 | 8926 | 121,61 | 105,55 | 1400 | 43,33 | 46 487 | 165,44 | 132,24 |
| 600 | 41,92 | 12 187 | 129,19 | 108,88 | 1500 | 43,39 | 50 823 | 168,43 | 134,55 |
| 700 | 42,35 | 16 402 | 135,69 | 112,26 | 1600 | 43,44 | 55 165 | 171,23 | 136,76 |
| 800 | 42,63 | 20 651 | 141,36 | 115,55 | 1700 | 43,49 | 59 511 | 173,87 | 138,86 |
| 900 | 42,83 | 24 925 | 146,39 | 118,70 | 1800 | 43,53 | 63 862 | 176,36 | 140,88 |
| 1000 | 42,98 | 29 215 | 150,92 | 121,70 | 1900 | 43,57 | 68 218 | 178,71 | 142,81 |
| 1100 | 43,10 | 33 519 | 155,02 | 124,54 | 2000 | 43,61 | 72 576 | 180,95 | 144,66 |

Характеристики реакций. Энергии диссоциации D_{298}° и энтальпии образования газообразных молекул серы приведены ниже [8, 21, 45, 47]:

| Молекула | D_{293}° | $\Delta H_f^\circ, 293$ |
|----------------|-----------------|-------------------------|
| S | — | 65 770 ± 500 |
| S ₂ | 101 700 ± 1000 | 30 480 ± 500 |
| S ₃ | 165 100 ± 2000 | 31 800 ± 2000 |
| S ₄ | 218 900 ± 7000 | 32 900 ± 3000 |
| S ₅ | 306 400 ± 1000 | 30 400 ± 4000 |
| S ₆ | 375 600 ± 1500 | 24 600 ± 1500 |
| S ₇ | 441 300 ± 2000 | 27 000 ± 4000 |
| S ₈ | 509 800 ± 1000 | 24 350 ± 2000 |

Термодинамические функции (табл. X.31—X.38). Значения термодинамических функций газообразных молекул серы заимствованы из справочника [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. — М.: Металлургия, 1972. — 304 с.
2. Ярембаш Е. И., Елисея А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. — Л.: Наука, 1975. — 258 с.
3. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, В. П. Жузе и др. — Л.: Наука, 1973. — 304 с.
4. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, Ф. А. Кузнецов и др. — М.: Металлургия, 1975. — Т. 7. 296 с.
5. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов: в 2-х т. — М.: Металлургия, 1970. — Т. 1, 2.
6. Dismukes J., White J. The preparation properties and crystal structures of some scandium sulfides in the range Sc_2S_3 — ScS . — Inorg. Chem., 1964, 3, N 9, p. 1220—1228.
7. Tuenge R. T., Laabs F., Franzen H. F. The high temperature vaporization of defect scandium monosulfide. — J. Chem. Phys., 1976, 65, N 6, p. 2400—2406.
8. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. — London: Butterworth, 1974. — 846 p.
9. Westrum E. F., Gronvold F. Chemical thermodynamics of the actinide element chalcogenides. — In: Thermodynamics of nuclear materials. Vienna: Atomic energy agency, 1962, p. 3—37.
10. Hart D. The enthalpies of formation of Sc_2S_3 . — J. Phys. Chem., 1952, 56, N 2, p. 202—204.
11. Drowart J., Pattoret A., Smoes S. Mass-spectrometric study of the vaporization of refractory compounds. — Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967, 8, N 1, p. 67—89.
12. Coppens P., Smoes S., Drowart J. Mass-spectrometric determination of the dissociation energies of the molecules GeS , ScS , YS , LaS and CeS . — Trans. Faraday Soc., 1967, 63, N 9, p. 2140—2148.
13. Steiger R. P. Mass-spectrometric investigation of the vaporization thermodynamics and dissociation energies of LaS , ScS , YS , ZrS and UO . — Diss. Abstrs B, 1968, 20, N 6, p. 2009—B.
14. Travers J. G., Dellien J., Helper L. G. Scandium: Thermodynamic properties, chemical equilibria and standard potentials. — Thermochim. acta, 1976, 15, N 1, p. 89—104.
15. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем. — М.: Наука, 1976. — 814 с.
16. Guitard M. Domaines de homogenite de type NaCl forms pur les monosulfures des terres rares. — Compts. Rendus, 1965, 261, N 10, p. 2109—2112.
17. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976. — 558.
18. Steiger R. A., Cater E. D. Vaporization thermodynamics and dissociation energy of yttrium monosulphide. — High Temp. Sci., 1975, 7, N 3, p. 204—214.
19. Wu R. L.-Ch. Vaporization and thermodynamics of rare earth sulphides: Pt. I. Vaporization study of gadolinium sulphides. Part II. Isomolecular sulfur exchange reactions of rare earth sulphides. — Diss. Abstrs Int. B, 1972, 32, N 10 p. 5727B—5728B.
20. Steiger R. A. Thermodynamic data for LnS . — Diss. Abstrs. B, 1968, 28, N 6 p. 3246—3249.
21. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al. — Ames: Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
22. Schneider K. A., Kippenhan N. Thermochemistry of the rare earth carbides nitrides and sulfides for steelmaking. — Iowa: Rare earth inform. cent., 1971. — 27 p.
23. Wilcox D. E., Bromley L. Q. The enthalpies of formation of Y_2S_3 . — Ind. Eng. Chem., 1963, 55, N 1, p. 32—38.
24. Hauge R. H., Margrave J. L. Stabilities of gaseous diatomic sulfides. — High Temp. Sci., 1972, 4, N 1, p. 170—177.
25. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. — Киев: Наук. думка, 1971. — 168 с.
26. Феночка Б. В., Гордиенко С. П. Термодинамические свойства моносульфидов редкоземельных металлов: II. Оценка термодинамических функций твердых моносульфидов редкоземельных металлов церевой подгруппы и гадолиния. — Журн. физ. химии, 1973, 47, № 4, с. 1030—1031.
27. Cater E. D., Lee T. E., Johnson E. W. et al. Vaporization thermodynamics and dissociation energy of lanthanum monosulfide. — J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8, p. 2684—2689.
28. Cater E. D., Steiger R. P. Vaporization, thermodynamics and dissociation energy of lanthanum monosulfide. II. — J. Phys. Chem., 1968, 72, N 6, p. 2231—2233.
29. Феночка Б. В., Гордиенко С. П., Фесенко В. В. Исследование испарения моносульфида лантана. — В кн.: Редкоземельные металлы и их соединения. Киев: Наук. думка, 1970, с. 204—209.
30. Гордиенко С. П., Фесенко В. В., Феночка Б. В., Лисенко А. А. Масс-спектро-

- метрическое исследование испарения монохалькогенидов редкоземельных металлов. — Журн. физ. химии, 1971, 45, № 8, с. 1932—1934.
31. *Феночка Б. В., Гордиенко С. П.* Испарение моносulfидов редкоземельных металлов. — В кн.: Теплофизические свойства твердых веществ. М.: Наука, 1973, с. 151—154.
 32. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В.* Термодинамические свойства моносulfидов редкоземельных металлов: V. Состав пара и особенности испарения моносulfидов редкоземельных металлов. — Журн. физ. химии, 1974, 48, № 2, с. 493—494.
 33. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В.* Зависимость термодинамических характеристик соединений редкоземельных металлов от особенностей электронного строения лантаноидов. — В кн.: Электронное строение и физико-химические свойства сплавов и соединений на основе переходных металлов. Киев: Наукдумка, 1976, с. 243—247.
 34. *Феночка Б. В., Гордиенко С. П.* Зависимость прочности химической связи в монохалькогенидах лантаноидов от вероятности локализации электронов элементов VI группы в s^2p^6 конфигурацию. — В кн.: Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев: Наук. думка, 1977, с. 67—70.
 35. *Феночка Б. В.* Масс-спектрометрическое исследование высокотемпературного поведения и термодинамических свойств моносulfидов редкоземельных металлов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1973. — 28 с.
 36. *Финогенов А. Д.* Исследование термодинамических свойств сульфидов некоторых редкоземельных элементов черновой подгруппы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 1969, — 25 с.
 37. *Семенкович С. А., Сергеева В. М., Финогенов А. Д.* Энтальпии образования сульфидов некоторых редкоземельных элементов. — В кн.: Химическая связь в кристаллах. Минск: Наука и техника, 1969, с. 282—291.
 38. *Hepler L. G., Singh P. P.* Lanthanum: Thermodynamic properties, chemical equilibria and standard potentials. — Thermochim. acta, 1976, 16, N 1, p. 95—114.
 39. *Gschneidner K. A.* Valences of Eu in rare earth compounds. — J. Less-Common Metals, 1969, 17, N 1, p. 13.
 40. *Пауков И. Е., Ногтева В. В., Ярембаш Е. И.* Исследование истинной теплоемкости халькогенидов редкоземельных элементов при низких температурах: VI. Теплоемкость при низких температурах, энтропия и энтальпия La_2S_3 . — Журн. физ. химии, 1969, 43, № 9, с. 2351—2353.
 41. *Montgomery R. L.* Thermodynamic properties of the refractory compounds. — U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 1959, N 5468, p. 3.
 42. *Гшнейднер К. А.* Сплавы редкоземельных металлов. — М.: Мир, 1965. — 427 с.
 43. *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. — М.: Изд-во иностр. лит., 1954. — 400 с.
 44. *Верятин У. Д., Маширев В. П., Рязцев Н. Г.* Термодинамические свойства неорганических веществ. — М.: Атомиздат, 1965. — 460 с.
 45. *Карпетянц М. Х., Карпетянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с.
 46. *Феночка Б. В., Гордиенко С. П., Фесенко В. В.* Термодинамические функции газообразных моносulfидов редкоземельных элементов. — Журн. физ. химии, 1970, 44, № 8, с. 2033—2036.
 47. *Энергии разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и средство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др. — М.: Наука, 1974. — 352 с.*
 48. *Smoes S., Coppéps P., Bergman C., Drowart J.* Mass-spectrometric determination of the dissociation energies of the gaseous rare earth monosulfides. — Trans Faraday Soc., 1969, 65, N 3, p. 682—687.
 49. *Atchaya M., Dadape V. V.* Oxygen removal capacities of light lanthanon sesquiflides and the vaporization of La_2S_3 . — J. Less-Common Metals, 1967, 13, N 5, p. 559—562.
 50. *Mezaki R., Tilleux E. W., Jambois T. F., Margrave J. L.* High temperature heat contents and thermodynamic functions of refractory compounds. — In: Advances in thermophysical properties at extreme temperatures and pressures. Indiana: Purdue Univ., 1965, p. 138—145.
 51. *Kelley K. K., King F. G.* Contribution to the data theoretical metallurgy: Entropies of the elements and inorganic compounds. — Washington: Bur. Mines Bull., 1961, N 592. — 149 p.
 52. *Eastman E.* Enthalpy of formation of CeS . — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, N 8, p. 4019—4023.
 53. *Richardson F. D., Jeffes H. F.* Thermodynamic data for CeS . — J. Iron and Steel Inst. 1952, 171, N 1, p. 165—170.
 54. *Финогенов А. Д., Семенкович С. А.* Стандартные энтропии редкоземельных металлов и их халькогенидов. — В кн.: Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов. Минск: Наука и техника, 1973, с. 238—247.
 55. *Фесенко В. В., Турчанин А. Г., Гусева Е. А., Дроздова С. В.* Энтальпия и теплоемкость моносulfидов празеодима и неодима в интервале 1300—2000 К. — Журн. физ. химии, 1971, 45, № 4, с. 994.

56. *Испарение* и термодинамические свойства моносulfидов празеодима и неодима / С. П. Гордиенко, Е. А. Гусева, А. Г. Турчанин, Б. В. Феночка, В. В. Фесенко. — В кн.: Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах. Минск: Наука и техника, 1972, с. 352—361.
57. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В.* Термодинамические свойства моносulfидов редкоземельных металлов: III. Масс-спектрометрический метод исследования испарения моносulfидов редкоземельных металлов. — Журн. физ. химии. 1972, 46, № 10, с. 2680.
58. *Cater E. D., Holler B. A., Fries J. A.* The vaporization and thermodynamics of the praseodimium sulfides PrS and Pr₂S₃. — U. S. Atomic Energy Comm. Progress Rept., 1967, COO—1182—15.
59. *Fries J. A., Cater E. D.* Vaporization and thermodynamics of the praseodimium and gadolinium sulfides Pr₂S₃ and GdS. — U. S. Atomic Energy Comm. Progress Rept., 1968, COO—1182—24.
60. *Жузе В. П., Новиков В. И., Сергеева В. М., Шалыт С. С.* Некоторые кинетические явления в монокалькогенидах неодима в области магнитного упорядочения. — Физика твердого тела, 1961, 11, № 8, с. 2192—2195.
61. *Тихонов В. В., Голубков А. В., Смирнов И. А.* Теплоемкость NdS, LaSe и LaIe. Физика твердого тела, 1966, 8, № 12, с. 3578—3581.
62. *Нозтеев В. В., Пауков И. Е., Ярембаш Е. И.* Исследование истинной теплоемкости халькогенидов редкоземельных элементов при низких температурах. I. Истинная теплоемкость при низких температурах, энтропия и энтальпия Nd₂S₃. — Журн. физ. химии. 1969, 43, № 9, с. 2344—2346.
63. *Елищев А. А., Успенская С. И., Калганова Т. А.* О природе фазы NdS_{2±x} и твердого раствора на основе дисulfида неодима. — Журн. неорган. химии. 1972, 17, № 9, с. 2340—2344.
64. *Тихонов В. В., Смирнов И. А.* Теплоемкость полупроводников халькогенидов лантана и неодима. — Физика твердого тела, 1971, 13, № 9, с. 2749—2752.
65. *Spedding F. H., Miller C. F.* Thermochemistry of rare earth. I. Cerium and neodymium. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, N 10, p. 4195—4198.
66. *Сергеева В. М.* Экспериментальное исследование физико-химических свойств халькогенидов редкоземельных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1973. — 22 с.
67. *Голубков А. В., Картенко Н. Ф., Сергеева В. М., Смирнов И. А.* Новые сведения об области гомогенности моносulfида самария. — Физика твердого тела, 1978, 20, № 1, с. 228—231.
68. *Голубков А. В., Тихонов В. В.* Влияние мультиплетной структуры, Sm²⁺ на теплоемкость монокалькогенидов самария. — Физика твердого тела, 1967, 9, № 3, с. 954—956.
69. *Феночка Б. В., Гордиенко С. П.* Термодинамические свойства моносulfидов редкоземельных металлов: IV. Испарение моносulfидов самария, европия и иттербия. — Журн. физ. химии, 1973, 47, № 9, с. 2445.
70. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Дроздова Г. В.* Испарение и термодинамические свойства моносulfидов самария, европия и иттербия. — В кн.: Халькогениды. Киев: Наук. думка, 1974, с. 49—54.
71. *Tien Vo Van, Knodadad B.* Etude des combinaisons entre les sulfures SmS et EuS avec les sulfures MS (M—Mg, Ca, Sr, Ba); stabilité thermique de SmS. — Bull. Soc. Chim. France, 1970, N 8/9, p. 2888—2890.
72. *Гризик А. А., Бородуленко Г. П., Тараненко Н. П.* Получение и некоторые свойства электронных аналогов sulfида европия. — В кн.: Халькогениды. Киев: Наук. думка, 1974, с. 30—35.
73. *Гризик А. А., Бородуленко Г. П.* О полиморфизме полупроводников sulfидов РЗЭ. — В кн.: Электронное строение и физико-химические свойства сплавов и соединений на основе переходных металлов. Киев: Наук. думка, 1976, с. 239—243.
74. *Оскотский В. С., Смирнов И. А.* Фазовый переход полупроводник — металл в моносulfиде самария. — В кн.: Редкоземельные полупроводники. Л.: Наука, 1977, с. 105—145.
75. *Goryachev Yu. M., Kutsenok T. G.* Thermophysical properties and electronic structure of rare earth chalcogenides. — High Temp.-High Pressur., 1972, 4, N 6, p. 663—669.
76. *Moruzzi V. L., Teaney D. T.* Specific heat of EuS. — Solid State Commun., 1963, 1, N 6, p. 127—131.
77. *McCollum D. C., Callaway J.* Spin-wave contribution to the specific heat of EuS. — Phys. Rev. Lett., 1962, 9, N 9, p. 376—377.
78. *Passenheim B. C.* Heat capacities of EuS. — Diss. Abstrs B. 1969, 30, N 6, p. 2374.
79. *Callaway J., McCollum D. C.* Second-neighbor exchange integral in EuS. — Phys. Rev., 1963, 130, N 5, p. 1741—1742.
80. *Bush G., Junod P., Morris R. G., Muhelm J.* Messungen der spezifischen Wärme von Europium-Chalcogeniden bei tiefen Temperaturen. — Helv. phys. acta, 1964, 37, N 7/8, p. 637—645.
81. *Passenheim B. C., McCollum D. C., Callaway J.* The low temperature specific heat in magnet field. — Phys. Lett., 1966, 23, N 11, p. 634—636.

82. *Hoeven B. J. G. van der, Teaney D. T., Moruzzi V. L.* Magnetic equation of state and specific heat of EuS near Curie point. — *Phys. Rev., Lett.*, 1968, 20, N 14, p. 719—722.
83. *Moruzzi V. L., Teaney D. T., Hoeven B. J. C. van der.* Specific heats of EuS. — *Solid State Commun.*, 1968, 6, N 2, p. 461—463.
84. *Domb C., Bowers R. G.* Specific heat of europium sulfide : a comparison between theory and experiment. — *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 1969, 2, N 4, p. 755—758.
85. *Hariharan A. V., Eick H. A.* Vaporization thermodynamics of europium sulfide. — *High. Temp. Sci.*, 1971, 3, N 1, p. 123—129.
86. *Nagai Shu-Ichiro, Shinmei Masahiro, Yokokawa Toshio.* Heats of atomization, dissociation energies and heats of sublimation of several rare earth chalcogenides. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1974, 36, N 8, p. 1904—1905.
87. *Reed T. B., Fahey R. E., Strauss A. J.* Sealed crucible technique for thermal analyses of volatile compounds up to 2500 C; melting point of EuO, EuS, EuSe, and EuTe. — *J. Cryst. Growth*, 1972, 15, N 3, p. 174—178.
88. *Yaguchi K.* Crystallographic and magnetic properties of Gd₂S₄ and Gd₂Se₄. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, 22, N 2, p. 673—674.
89. *Гришук А. А., Елисеев А. А., Толстова В. А., Шмидт Е. В.* Закономерности фазового состава продуктов сульфидизации оксидов гадолиния, тербия, диспрозия. — В кн.: Халькогениды. Киев : Наук. думка, 1974, с. 12—18.
90. *Азизов Т. Х., Аббасов А. С., Мустафаев Ф. М., Алиев И. Я.* Определение энтальпии образования Ce₂Te₃, Dy₂S₃, Dy₂Se₃, Dy₂Te₃, Yb₂S₃, Yb₂Se₃. — В кн.: Седьмая Всесоюз. конф. по калориметрии; (Расшир. тез. докл.) Черногоровка, 1977, с. 30—32.
91. *Kaldis E.* Kinetic and thermodynamic aspects of high temperature chemical transport and sublimation of EuS. — *J. Cryst. Growth*, 1972, 17, N 1, p. 3—18.
92. *Gschneidner K. A.* Interrelationships of physical properties of lanthanide compounds. — *J. Less-Common Metals*, 1969, 17, N 1, p. 1—12.
93. *Bucher B., Gossard A. C., Andres K. et al.* Heat capacities of TmS. — *New York : Proc. 8-th Rare-Earth Research Conf.*, 1970, p. 74—75.
94. *Адольф С.* Структурные исследования сульфидов редкоземельных элементов. — В кн.: Химия твердого тела. М.: Металлургия, 1972, с. 110—120.
95. *Domange L., Flahaut J., Guittard M., Lories J.* Thermodynamic data of YbS. — *Comps. Rendus*, 1958, 247, N 9, p. 1614—1618.
96. *Domange L., Flahaut J., Guittard M., Lories J.* Thermodynamic data of YbS. — *Bull. Soc. chim. France*, 1961, 27, N 2, p. 102—106.
97. *Свойства элементов ; Физ. свойства. Справочник.* — М. : Металлургия, 1976. — Т. 1. 600 с.
98. *Термические константы веществ ; в 10-ти т.* — М. ; ВИНТИ, 1966. — Т. 2. 96 с.
99. *Stull D. R., Sinke G. C.* Thermodynamic properties of the elements. — *Washington : Amer. Chem. Soc.*, 1956. — 234 p.
100. *McMasters O. D., Gschneidner K. A., Kaldis E., Sampietro G.* High temperature enthalpies and standard Gibbs free energies of formation of the europium chalcogenides : EuO, EuS, EuSe and EuTe. — *J. Chem. Thermodyn.*, 1974, 6, N 9, p. 845—857.
101. *Teaney D. T., Moruzzi V. L.* Specific heats of pure EuO and EuS, impure Eu and Ba. — In: *Les elements des terres rares.* Paris : Centre nat. rech. sci., 1970, p. 131—149.
102. *Gingerich K. A., Pupp C., Campbell B. E.* Mass-spectrometric determination of the heats of atomization of the molecules Ce₂S, CeS₂, Ce₂S₂ and Ce₂S₃. — *High. Temp. Sci.*, 1972, 4, N 3, p. 236—243.
103. *Термические константы веществ ; в 10-ти т.* — М. : ВИНТИ, 1978. — Т. 8. 536 с.

В системах Ln — Se установлено существование соединений LnSe, Ln₃Se₄, Ln₂Se₃, Ln₄Se₇, LnSe₂, Ln₃Se₇ и изучены диаграммы состояния систем La — Se, Pr — Se, Sm — Se, Eu — Se, Er — Se [1,5]. Все диаграммы Ln — Se имеют сложный характер и содержат несколько эвтектик и перитектик. По характеру диаграммы делятся на три типа: 1) тип La — Se, присущий элементам цериевой подгруппы; 2) тип Eu — Se; 3) тип Er — Se [1]. Из диаграмм состояния следует, что наиболее тугоплавкими соединениями являются моноселениды редкоземельных металлов (температуры плавления выше 2000 К) [1, 2]. До последнего времени физические и физико-химические исследования проводили в основном с моно- и полуторными селенидами редкоземельных металлов. Термодинамические характеристики измерены для ограниченного числа селенидов. Применяв сравнительные способы оценки, автор работы [3] рассчитал термодинамические функции моно- и полуторных селенидов всего ряда лантанондов, а также газообразных молекул типа LnSe.

СЕЛЕНИДЫ СКАНДИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид скандия (ScSe). Молекулярный вес 123,916.

Структура. Моноселенид скандия имеет кубическую структуру типа NaCl [1].

Энтропия твердого моноселенида скандия оценена по правилу аддитивности — $S_{298}^{\circ} = 16,5 \pm 3,0$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. Величина энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -85\,000 \pm 15\,000$ кал/моль оценена при сравнении с данными по энтальпиям образования Sc₂Se₃ и ScS [3].

Полуторный селенид скандия (Sc₂Se₃). Молекулярный вес 326,792.

Структура Sc₂Se₃ характеризуется кубической гранецентрированной структурой типа γ' -Al₂O₃ с параметром решетки $a = 5,405$ Å [6]. Температура плавления полуторного селенида скандия выше 2100 К [3].

Энтропия Sc₂Se₃ составляет $S_{298}^{\circ} = 38,5 \pm 5,0$ кал/моль · град [3].

Состав пара. В температурном интервале 1858—2092 К пар полуторного селенида состоит из атомов скандия, селена и молекул ScSe. Суммарное давление описывается уравнением [4]

$$\lg P = 8,893 - 27\,899/T.$$

Характеристики реакций. В [4] определена энтальпия перехода твердое тело— газ для полупрозрачного селенида скандия при 1975 К— $\Delta H_{1975}^{\circ} = 127\,700$ кал/моль (вид реакции не указывается). Стандартная энтальпия образования полупрозрачного селенида скандия оценена сравнением с $\Delta H_{f,298}$ полупрозрачного селенида лантана и составляет $\Delta H_{f,298} = -225\,000 \pm 40\,000$ кал/моль [3].

Идеальный газ

Моноселенид скандия (ScSe). Молекулярный вес 123,916.

Теплоемкость газообразного моноселенида скандия в температурном интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,909 + 0,0178 \cdot 10^{-3}T - 0,455 \cdot 10^{-6}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 8,40$ кал/моль · град [3].

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2262$ кал/моль рассчитана в работе [3].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моноселенида скандия $S_{298}^{\circ} = 59,47 \pm 2,0$ кал/моль · град рассчитана из оцененных молекулярных постоянных [3].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моноселенида скандия $\text{ScSe}_{(g)} = \text{Sc}_{(g)} + \text{Se}_{(g)}$ составляет $D_0^{\circ} = 89\,800 \pm \pm 1500$ кал/моль [7]. Стандартная энтальпия образования газообразного моноселенида скандия равна $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 57\,000 \pm 5000$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида скандия рассчитаны при использовании оцененных молекулярных параметров [3] и приведены в табл. XI.1.

СЕЛЕНИДЫ ИТТРИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид иттрия (YSe). Молекулярный вес 167,865.

Структура. Моноселенид иттрия кристаллизуется в структуру типа NaCl с параметром решетки $a = 5,704 \text{ \AA}$ [1,6]. В области гомогенности моноселенида период решетки уменьшается до $5,667 \text{ \AA}$ (для $\text{YSe}_{0,75}$) [1].

Энтропия. Оценочная величина стандартной энтропии YSe составляет $S_{298}^{\circ} = 19,0 \pm 3,0$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования моноселенида иттрия оценена сравнительным способом и равна $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -86\,000 \pm 15\,000$ кал/моль [3].

Полупрозрачный селенид иттрия (Y_2Se_3). Молекулярный вес 414,690.

Структура полупрозрачного селенида иттрия орторомбическая, типа Sc_2S_3 , с параметром решетки $a = 5,75 \text{ \AA}$ [6]. Температура плавления Y_2Se_3 более 2073 К [6].

Энтропия. Величина стандартной энтропии Y_2Se_3 составляет $S_{298}^{\circ} = 43,0 \pm 5$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. Оценочная величина энтальпии образования $\text{Y}_2\text{Se}_3 - \Delta H_{f,298}^{\circ} = -225\,000 \pm 40\,000$ кал/моль [3].

Моноселенид иттрия (YSe). Молекулярный вес 167,865.

Теплоемкость газообразного моноселенида иттрия при 298 К оценена в работе [3] — $C_{p,298} = 8,50$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2292$ кал/моль [3].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моноселенида иттрия $S_{298}^{\circ} = 61,4 \pm 2,0$ кал/моль · град оценена в работе [3].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации моноселенида иттрия $D_0^{\circ} = 103\,000 \pm 5000$ кал/моль оценена в работах [3, 7]. Величина энтальпии образования газообразного моноселенида иттрия рассчитана при использовании энергии диссоциации и равна $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 53\,500 \pm 5000$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида иттрия оценены в работе [3] и приведены в табл. XI.2.

СЕЛЕНИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Моноселенид лантана (LaSe). Молекулярный вес 217, 870.

Структура моноселенида лантана кубическая, типа NaCl, с параметром решетки $a = 6,065$ Å. Область гомогенности моноселенида лантана очень узкая. Температура плавления 2270 ± 50 К [1].

Теплоемкость моноселенида лантана измерена калориметрическим методом в интервале 90—390 К и при 298 К составляет $C_{p,298} = 11,76 \pm 0,10$ кал/моль · град [12]. Для оценки термодинамических функций в интервале 298—2000 К в работе [3] использовано уравнение

$$C_p = 11,34 + 1,40 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

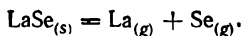
Энтальпия. Стандартная энтальпия $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2670 \pm 100$ кал/моль оценена в работе [3] по данным [12]. На основании оценочных вкладов в теплоемкость моноселенида лантана рассчитана энтальпия ($H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$) в интервале 298—2400 К [13], величина которой на 4% выше результатов оценки в интервале 298—2000 К [3].

Энтропия. Экстраполяция результатов измерений [12] к 0 К приводит к $S_{298}^{\circ} = 19,4 \pm 1,0$ кал/моль · град [3]. Температурная зависимость энтропии оценена в интервале 298—2000 К [3] и 298—2400 К [13], причем различие в величинах энтропии 1—2%.

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что пар моноселенида лантана при температурах 1990—2190 К [10] и 1845—2120 К [14] состоит из атомов лантана, селена и газообразного моноселенида лантана. Отношение интенсивностей ионных токов La^+ и LaSe^+ составляет 1,4—1,9 при энергии ионизирующих электронов 20 эВ [14].

Характеристики реакций. На основании масс-спектрометрических исследований состава пара и рентгеновского анализа твердой фазы установлено [10, 13—15], что моноселенид лантана испаряется конгруэнтно в соответствии с реакциями сублимации





По данным исследований [10], энтальпия сублимации $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 139\,700 \pm 6500$ кал/моль, а энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 253\,900 \pm 4500$ кал/моль. Данные, приведенные в работах [13, 14], на 10% ниже. Стандартная энтальпия образования твердого моноселенида лантана, рассчитанная из результатов работы [10], составляет $\Delta H_{f,0}^{\circ} = -88200$ кал/моль, что удовлетворительно согласуется с данными работ [3, 13].

Термодинамические функции моноселенида лантана оценены в работах [3, 13]. В таблице XI.3 приведены данные, заимствованные из работы [3].

Селенид лантана (La_2Se_3). Молекулярный вес 732,570.

Структура. Селенид лантана La_2Se_3 характеризуется кубической структурой типа Th_3P_4 с периодом решетки $a = 9,055 \text{ \AA}$ [1, 11]. Температура плавления La_2Se_3 $T_m = 2123 \pm 20 \text{ K}$ [1].

Энтропия селенида лантана La_2Se_3 , по оценке [3], равна $S_{298}^{\circ} = 67,5 \pm 2,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -31\,500 \pm 20\,000$ кал/моль оценена в работе [3].

Полуторный селенид лантана (La_2Se_3). Молекулярный вес 514,700.

Структура. Полуторный селенид лантана кристаллизуется в кубическую структуру типа Th_3P с параметром решетки $a = 9,058 \text{ \AA}$ [1]. Температура плавления полуторного селенида равна $1923 \pm 20 \text{ K}$ [1].

Теплоемкость La_2Se_3 измерена в интервале 13,4 — 296 К методом адiabатической калориметрии [8]. Стандартное значение теплоемкости $C_{p,298}^{\circ} = 30,01 \pm 0,10$ кал/моль · град. Уравнение температурной зависимости теплоемкости для интервала 298—1900 К получено в работе [3] с учетом данных работы [8]:

$$C_p = 28,85 + 3,90 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия. Значение $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 6610 \pm 20$ кал/моль рассчитано из данных по низкотемпературной теплоемкости [8].

Энтропия. Стандартное значение энтропии $S_{298}^{\circ} = 48,33 \pm 0,15$ кал/моль · град рассчитано в работе [8] из данных по низкотемпературной теплоемкости. Приведенное в [19] оценочное значение в пределах погрешности оценки согласуется с экспериментальным.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования полуторного селенида $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -223\,000 \pm 5000$ кал/моль определена калориметрическим методом при синтезе из элементов [31].

Термодинамические функции полуторного селенида лантана в температурном интервале 298—1900 К рассчитаны в работе [3] и приведены в табл. XI.4.

Идеальный газ

Моноселенид лантана (LaSe). Молекулярный вес 217,870.

Теплоемкость. Температурная зависимость теплоемкости газообразного моноселенида лантана оценена в работе [3]:

$$C_p = 8,925 + 0,0094 \cdot 10^{-3} T - 0,343 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град,}$$

при этом $C_{p,298}^{\circ} = 8,54$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2305$ кал/моль, оцененная в работе [3], в пределах 2% согласуется с данными [13].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моноселенида лантана, оцененная в работе [3], $S_{298}^{\circ} = 62,85$ кал/моль · град удовлетворительно согласуется с оценкой [13].

Характеристики реакций. На основании измерений, проведенных в работах [7, 10, 21], рекомендована величина энергии диссоциации газообразного моноселенида лантана $D_0^{\circ} = 115\,000 \pm 3500$ кал/моль, $D_{298}^{\circ} = 115\,800 \pm 3500$ кал/моль. Исходя из этой величины энтальпия образования газообразного моноселенида лантана составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 43\,500 \pm 3500$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида лантана рассчитаны при использовании оцененных молекулярных характеристик в работах [3, 13, 18], причем различие в значениях функций не превышает 1–2%. В табл. XI.5 приведены данные работы [3].

СЕЛЕНИДЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид церия (CeSe). Молекулярный вес 219,080.

Структура. Моноселенид церия характеризуется кубической структурой типа NaCl с периодом решетки $a = 5,992$ Å [1]. Температура плавления моноселенида церия 2453 К [1].

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что пар моноселенида церия состоит из атомов церия и селена и молекул CeSe [10].

Характеристики реакций. Энтальпия атомизации моноселенида церия равна $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 255\,700 \pm 4500$ кал/моль, а энтальпия сублимации — $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 137\,500 \pm 6500$ кал/моль [10]. Энтальпия образования твердого моноселенида церия, рассчитанная из данных работы [10], составляет $\Delta H_{f,0}^{\circ} = -87\,500$ кал/моль, а по [3] $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -86\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Полуторный селенид церия (Ce₂Se₃). Молекулярный вес 517,120.

Структура полуторного селенида церия кубическая типа Th₃P₄ с параметром решетки $a = 8,973$ Å [11]. Температура плавления составляет 2323 К [11].

Энтропия оценена сравнительным способом $S_{298}^{\circ} = 52,0 \pm 4,5$ кал/моль · град [3], что хорошо согласуется с оценкой [19] — $S_{298}^{\circ} = 53,0 \pm 2,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энтальпия образования оценена сравнением с энтальпией образования La₂Se₃ и составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -223\,000 \pm 30\,000$ кал/моль [3].

Идеальный газ

Моноселенид церия (CeSe). Молекулярный вес 219,080.

Теплоемкость. При использовании оцененных молекулярных характеристик рассчитана теплоемкость моноселенида церия при 298 К — $C_{p,298} = 8,51$ кал/моль · град [3]. Температурная зависимость теплоемкости в интервале 298–2000 К описывается уравнением [3]

$$C_p = 8,923 + 0,0104 \cdot 10^{-3}T - 0,367 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2295$ кал/моль [3].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моноселенида церия равна $S_{298}^{\circ} = 64,78$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. На основании измерений и оценок, проведенных в работах [3, 7, 10, 21], рекомендована величина энергии диссоциации газообразного моноселенида церия $D_0^{\circ} = 116\,400 \pm 3500$ кал/моль; $D_{298}^{\circ} = 117\,400 \pm 5000$ кал/моль. Энтальпия образования газообразного моноселенида церия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 50\,500 \pm 5000$ кал/моль [3].

Термодинамические функции. Расчет функций газообразного моноселенида церия основан на оцененных молекулярных постоянных и проведен в работах [3, 13, 18], причем результаты работ [3, 18] различаются не более чем на 2%, а данные работы [13], за счет неправильной оценки основного состояния молекулы, отличаются на 5%. В табл. XI.6 приведены термодинамические функции, заимствованные из работы [3].

СЕЛЕНИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Моноселенид празеодима (PrSe). Молекулярный вес 219,867.

Структура. Моноселенид празеодима характеризуется кубической структурой типа NaCl с параметром решетки $a = 5,947$ Å [11]. Температуры плавления 2398 ± 100 К [1, 11].

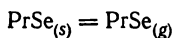
Теплоемкость. На основании оценок и литературных данных по физическим характеристикам рассчитана теплоемкость моноселенида празеодима в интервале 298—2400 К, причем $C_{p,298} = 11,93 \pm 0,20$ кал/моль × град [13].

Энтальпия моноселенида празеодима оценена в работе [13], причем $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2710 \pm 150$ кал/моль.

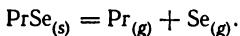
Энтропия оценена в работе [13], при этом $S_{298}^{\circ} = 19,61 \pm 0,50$ кал/моль · град. Стандартная энтропия, оцененная в [3], на 2 э. е. выше.

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом в паре моноселенида празеодима обнаружены атомы празеодима, селена и молекулы PrSe [10, 14], причем отношение интенсивностей ионных токов I_{Pr+}/I_{PrSe+} при энергии ионизирующих электронов 20 эВ в интервале 2000—2130 К изменялось от 4,8 до 4,5 [14].

Характеристики реакций. На основании масс-спектрометрических исследований и анализа твердой фазы установлено [10, 13, 14], что моноселенид празеодима испаряется конгруэнтно в соответствии с реакциями сублимации



и атомизации



Энтальпии этих реакций, определенные в работе [10], составляют $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 137\,700 \pm 8500$ кал/моль; $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 243\,800 \pm 6500$ кал/моль.

Данные, приведенные в работах [13, 14], на 5—7% выше. Энтальпия образования, рассчитанная из результатов работы [10], составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -100\,000 \pm$ кал/моль.

Термодинамические функции твердого моноселенида празеодима рассчитаны в работе [13] на основании оценок вкладов в теплоемкость и приведены в табл. XI.7.

Полуторный селенид празеодима (Pr_2Se_3). Молекулярный вес 518,694.

Структура полуторного селенида празеодима кубическая, типа Th_2P_4 , с параметром решетки $a = 8,927 \text{ \AA}$ [6, 11]. Температура плавления $1897 \pm 50 \text{ K}$ [11].

Энтропия. Оценочное значение стандартной энтропии полуторного селенида празеодима составляет $S_{298}^\circ = 57,0 \pm 3,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [3], $S_{298}^c = 55,0 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [19].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования полуторного селенида празеодима, по оценке [3], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -225\,000 \pm 20\,000 \text{ кал/моль}$.

Идеальный газ

Моноселенид празеодима (PrSe). Молекулярный вес 219,867.

Теплоемкость газообразного моноселенида празеодима оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 K описывается уравнением

$$C_p = 8,912 + 0,0158 \cdot 10^{-3}T - 0,439 \cdot 10^{-6}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 8,42 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268 \text{ кал/моль}$ [3].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моноселенида празеодима равна $S_{298}^\circ = 65,23 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [3].

Характеристики реакций. На основании расчетов, проведенных в работах [7, 10, 13, 21], получено значение энергии диссоциации газообразного моноселенида празеодима $D_0^\circ = 105\,200 \pm 5500 \text{ кал/моль}$, $D_{298}^\circ = 106\,100 \text{ кал/моль}$. Стандартная энтальпия образования газообразного моноселенида празеодима, рассчитанная из этих данных, равна $\Delta H_{f,298}^\circ = 39\,400 \text{ кал/моль}$.

Термодинамические функции газообразного моноселенида празеодима рассчитаны при использовании оцененных молекулярных постоянных в работах [3, 13, 18], причем различие не превышает 2% по всем характеристикам. В табл. XI.8 приведены данные работы [3].

СЕЛЕНИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Моноселенид неодима (NdSe). Молекулярный вес 223,200.

Структура. Моноселенид неодима кристаллизуется в кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,909 \text{ \AA}$ [11]. Температура плавления моноселенида неодима $2423 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$ [1].

Теплоемкость. На основании литературных данных и оценок по физическим характеристикам рассчитана теплоемкость моноселенида неодима в интервале 298—2400 K, причем $C_{p,298} = 11,93 \pm 0,20 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [13]. Эти данные удовлетворительно согласуются с результатами работы [3], в которой для температурной зависимости теплоемкости в интервале

298—2000 К получено уравнение

$$C_p = 11,35 + 1,50 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

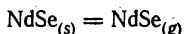
при этом $C_{p,298} = 11,80 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия моноселенида неодима рассчитана из температурной зависимости теплоемкости [13] и составляет $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2890 \text{ кал/моль}$.

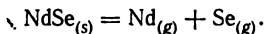
Энтропия. Стандартная энтропия твердого моноселенида неодима, по оценке [3], равна $-S_{298}^{\circ} = 21,6 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, а в работе [13] получено $S_{298}^{\circ} = 24,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что в паре моноселенида неодима присутствуют атомы неодима, селена и молекулы NdSe [10, 13, 14], причем отношение интенсивностей ионных токов $I_{\text{Nd}^+} / I_{\text{NdSe}^+} = 15 \div 20$ при 20эВ и температурах 1975—2190 К [14].

Характеристики реакций. На основании исследования состава пара и анализа твердой фазы установлено [10, 13, 14], что моноселенид неодима испаряется конгруэнтно в соответствии с реакциями сублимации



и атомизации



Энтальпии этих реакций, определенные в работе [10], составляют $\Delta H_{\text{sub},0}^{\circ} = 136\,200 \pm 6500 \text{ кал/моль}$; $\Delta H_{\text{at},0}^{\circ} = 232\,000 \pm 4500 \text{ кал/моль}$.

Данные, приведенные в работах [13, 14], на 10—15% выше. Энтальпия образования, рассчитанная из результатов работы [10], составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -98\,000 \text{ кал/моль}$, и является средним из данных [3, 10, 13].

Термодинамические функции твердого моноселенида неодима оценены в температурном интервале 298—2000 К [3] и 298—2400 К [13]. Различие в C_p и $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ не превышает 2%, а величин S_T° и $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ — более 10%. Это обусловлено завышенным значением S_{298}° в работе [13]. В табл. XI.9 приведены данные работы [3].

Полуторный селенид неодима (Nd_2Se_3). Молекулярный вес 525,360.

Структура полуторного селенида неодима кубическая, типа Ti_3P_4 , с периодом решетки $a = 8,859 \text{ \AA}$ [1]. Кроме γ -модификации Nd_2Se_3 существует модификация с моноклинной сингонией и периодами решетки $a = 6,21 \text{ \AA}$; $b = 7,27 \text{ \AA}$; $c = 11,16 \text{ \AA}$ [1]. Температура плавления — 1828 К [11].

Теплоемкость Nd_2Se_3 измерена в температурном интервале 12,1—299 К методом адиабатической калориметрии, причем $C_{p,298} = 31,11 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [20]. В работе [3] приведено оценочное уравнение температурной зависимости теплоемкости

$$C_p = 30,11 + 3,35 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

справедливое в температурном интервале 298—1800 К.

Энтальпия, по данным работы [20], составляет $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 7128 \pm \pm 17 \text{ кал/моль}$.

Энтропия. Стандартная энтропия Nd_2Se_3 равна $S_{298}^{\circ} = 53,55 \pm 0,18 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [3, 20], а по оценке [19], $S_{298}^{\circ} = 55,00 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена в работе [3] и составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -225\,000 \pm 30\,000 \text{ кал/моль}$.

Термодинамические функции полторного селенида неодима рассчитаны в работе [3] при использовании данных работы [20] и приведены в табл. XI.10.

Идеальный газ

Моноселенид неодима (NdSe). Молекулярный вес 223,200.

Теплоемкость газообразного моноселенида неодима оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_{p,298} = 8,912 + 0,016 \cdot 10^{-3}T - 0,438 \cdot 10^{-6}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 8,42 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2268 \text{ кал/моль}$ [3].

Энтродия. Стандартная энтропия газообразного моноселенида неодима равна $S_{298}^{\circ} = 65,83 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [3].

Характеристики реакций. На основании расчетов, проведенных в работах [7, 10, 13, 21], рекомендована величина энергии диссоциации газообразного моноселенида неодима $D_0^{\circ} = 97\,200 \pm 3500 \text{ кал/моль}$, $D_{298}^{\circ} = 98\,100 \pm 3\,500 \text{ кал/моль}.$

Стандартная энтальпия образования, рассчитанная из этих данных, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 36\,500 \text{ кал/моль}.$

Термодинамические функции газообразного моноселенида неодима рассчитаны в работах [3, 13, 18] на основании оценочных величин молекулярных постоянных, причем результаты работы [3] занимают промежуточное значение и отличаются от данных работ [13, 18] на 2—3%. В табл. XI.11 приведены результаты оценки [3].

СЕЛЕНИДЫ ПРОМЕТИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид прометия (PmSe). Молекулярный вес 223,960.

Энтродия твердого моноселенида прометия при 298 К оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 21,5 \pm 3,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена сравнительным способом — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -86\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$ [3].

Селенид прометия (Pm₂Se₃). Молекулярный вес 526,880.

Энтродия полторного селенида прометия оценена сравнительным способом в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 53,0 \pm 5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, что удовлетворительно согласуется с расчетами [19] — $S_{298}^{\circ} = 54,2 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \times \text{град}.$

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена при сравнении с аналогичными соединениями — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -230\,000 \pm 30\,000 \text{ кал/моль}$ [3].

Идеальный газ

Моноселенид прометия (PmSe). Молекулярный вес 223,960.

Характеристики реакций. Величина энергии диссоциации $D_0^{\circ} = 80\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$ оценена в работе [7].

СЕЛЕНИДЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид самария (SmSe). Молекулярный вес 229,310.

Структура. Моноселенид самария кристаллизуется в кубическую решетку типа NaCl с периодом решетки $a = 6,200 \text{ \AA}$ [1,11]. Температура плавления $>2400 \text{ K}$ [5].

Теплоемкость моноселенида самария измерена в диапазоне температур 80—390 K, причем $C_{p,298} = 14,24 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [22] и совпадает с оценкой [13].

Из результатов измерения энтальпии моноселенида самария в температурном интервале 1305—2100 K [13] получено уравнение температурной зависимости теплоемкости

$$C_p = 12,299 + 0,575 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

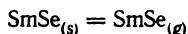
Энтальпия. Стандартное значение энтальпии моноселенида самария — $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2810 \pm 100 \text{ кал/моль}$ [22]. Уравнение температурной зависимости энтальпии получено калориметрическим методом в интервале 1305—2100 K [13]:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 12,299 T + 1,149 \cdot 10^{-3} T^2 - 4260 \text{ кал/моль.}$$

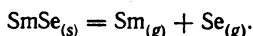
Энтропия. Стандартное значение энтропии рассчитано на основании данных [22] и равно $S_{298}^\circ = 22,38 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, а результаты оценок [3, 13] удовлетворительно согласуются с этим значением.

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что в паре моноселенида самария содержатся атомы самария, селена и молекулы SmSe [10], причем в диапазоне 1800—1900 K преобладают атомарные компоненты [13, 14].

Характеристики реакций. На основании исследования состава пара и анализа твердой фазы установлено [10, 13, 14], что моноселенид самария испаряется конгруэнтно в соответствии с реакциями сублимации



и атомизации



Энтальпии этих реакций, определенных в работе [10], составляю $\Delta H_{sub,0}^\circ = 133\,500 \pm 6000 \text{ кал/моль}$; $\Delta H_{at,0}^\circ = 212\,600 \pm 4500 \text{ кал/моль}$. Данные, приведенные в работах [13, 14], на 5—15% выше. Энтальпия образования, рассчитанная из результатов работы [10], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -107\,000 \text{ кал/моль}$.

Термодинамические функции твердого моноселенида самария рассчитаны в работах [13, 22] и приведены в табл. XI.12.

Полуторный селенид самария (Sm_2Se_3). Молекулярный вес 537,580.

Структура. Для полуторного селенида самария известны две структурные модификации: β -форма с неизвестной структурой и γ -форма со структурой типа Th_3P_4 с параметром решетки $a = 8,784 \text{ \AA}$ [11]. В области гомогенности полуторного селенида самария период решетки возрастает: $\text{Sm}_2\text{Se}_{2,92} - a = 8,78 \text{ \AA}$; $\text{Sm}_2\text{Se}_{2,86} - a = 8,80 \text{ \AA}$ [1]. Температура плавления 1810 K [11].

Энтропия полупроводникового селенида самария, по оценке [3], составляет $S_{298}^{\circ} = 57,5 \pm 4,0$ кал/моль · град. Значение $S_{298}^{\circ} = 52,3 \pm 2,0$ кал/моль · град рассчитано в работе [19].

Характеристики реакций. Сравнительная оценка стандартной энтальпии образования приводит к величине $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -210\,000 \pm 20\,000$ кал/моль [3].

Идеальный газ

Моноселенид самария (SmSe). Молекулярный вес 229, 310.

Теплоемкость газообразного моноселенида самария оценена в работе [3] в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,912 + 0,0159 \cdot 10^{-3}T - 0,439 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/мол} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 8,42$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2268$ кал/моль [3].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моноселенида самария равна $-S_{298}^{\circ} = 66,51$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моноселенида самария выбрана из данных, приведенных в работах [7, 10, 13, 21], $-D_0^{\circ} = 76\,150 \pm 3500$ кал/моль, $D_{298}^{\circ} = 77\,200 \pm 4000$ кал/моль. Стандартная энтальпия образования газообразного моноселенида самария $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 28\,600$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида самария рассчитаны по модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор в работах [3, 13, 18] при использовании оцененных молекулярных параметров. Различия в величинах термодинамических функций не превышает 1—2%. В табл. XI.13 приведены данные работы [3].

СЕЛЕНИДЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид европия (EuSe). Молекулярный вес 230,920.

Структура моноселенида европия кубическая, типа NaCl, с периодом решетки $a = 6,185$ Å [1, 5, 11]. По данным работы [1], моноселенид европия плавится конгруэнтно при 2423 ± 50 К. Эта величина получена при исследовании диаграммы состояния и согласуется с данными [16].

Теплоемкость моноселенида европия измерена калориметрическим методом в температурном интервале 0,5—20 К [23, 24]. Из результатов измерений энтальпии калориметрическим методом смешения получены величины теплоемкости в диапазоне 298—1600 К, причем $C_{p,298} = 12,27 \pm 0,20$ кал/моль · град [30]. Результаты оценки теплоемкости на основании расчетов вкладов в теплоемкость, выполненные в интервале 298—2000 К [13], при низких температурах на 3% ниже данных работы [30], а при 1600 К практически совпадают.

Энтальпия. Температурная зависимость энтальпии моноселенида европия в интервале 298—1600 К описывается уравнением

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 11,1702T + 1,0734 \cdot 10^{-3}T^2 - 3407,044 \text{ кал/моль},$$

получена в результате калориметрических измерений [30]. Расчет энтальпии в диапазоне 298—2000 К, выполненный при использовании оценочных

значений теплоемкости [13], приводит к величинам на 1—2% ниже, чем в работе [30]. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2780 \pm 150$ кал/моль оценена в работе [13].

Энтропия табулирована на основании результатов калориметрических измерений энтальпии в диапазоне 298—1600 К, причем $S_{298}^{\circ} = 25,43$ кал/моль · град [30], $S_{298}^{\circ} = 25,3 \pm 0,5$ кал/моль · град [9] и оценена в работе [13] в интервале 298—2000 К — $S_{298}^{\circ} = 23,47$ кал/моль · град. Из приведенных величин рекомендованы экспериментальные данные [30].

Состав пара. Масс-спектрометрическим методом установлено, что пары моноселенида европия при температурах 1670—1900 К [4] и 1808—2130 К [9] состоят преимущественно из атомов европия и селена, причем $P_{Eu}/P_{Se} = 1 : 0,69$ [9], а $P_{Eu}/P_{EuSe} > 1000$ [14]. Температурная зависимость парциальных давлений европия и селена над моноселенидом европия в температурном интервале 1808—2130 К описывается уравнениями [9]

$$\lg P_{Eu} = (14,64 \pm 0,20) - (5,20 \pm 0,04) \cdot 10^4/T,$$

$$\lg P_{Se} = (14,27 \pm 0,22) - (5,19 \pm 0,04) \cdot 10^4/T.$$

В работе [10] наблюдались в парах молекулы EuSe.

Характеристики реакций. Энтальпия сублимации моноселенида европия равна $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 133\,200 \pm 6500$ кал/моль [10], а энтальпия атомизации при средней температуре опытов составляет $\Delta H_{at,1970}^{\circ} = 206\,600 \pm 1200$ кал/моль [9] и $\Delta H_{at,1785}^{\circ} = 197\,400 \pm 4000$ кал/моль [14].

На основании расчетов, проведенных в работах [9, 10, 13], рекомендовано стандартное значение энтальпии атомизации моноселенида европия $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 207\,000 \pm 2200$ кал/моль, $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 204\,000 \pm 4500$ кал/моль. Изменение энтропии в результате реакции атомизации составляет $\Delta S_{1970}^{\circ} = 57,44 \pm 0,62$ кал/моль · град, $\Delta S_{298}^{\circ} = 62,93 \pm 0,68$ кал/моль · град [9]. На основании измерений и оценок, проведенных в работах [3, 9, 10, 13, 14], рекомендована величина энтальпии образования моноселенида европия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -109\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции моноселенида европия оценены в температурном интервале 298—2000 К в работе [13] и рассчитаны на основании калориметрических измерений в диапазоне 298—1600 К в работе [30]. В табл. XI.14 приведены данные [30] и величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ из работы [13].

Идеальный газ

Моноселенид европия (EuSe). Молекулярный вес 230,920.

Теплоемкость газообразного моноселенида европия оценена в работе [3] и в интервале 298—200 К, описывается уравнением

$$C_p = 8,924 + 0,0098 \cdot 10^{-3}T - 0,354 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 8,53$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2300$ кал/моль оценена в работе [3].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного моноселенида европия $S_{298}^{\circ} = 67,44$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моноселенида европия определена масс-спектрометрическим методом в работах [7, 10] — $D_0^\circ = 71\,300 \pm 4000$ кал/моль; $D_{298}^\circ = 72\,100 \pm 4000$ кал/моль. Энтальпия образования рассчитана при использовании данных работы [7, 10] и равна $\Delta H_{f,298}^\circ = 26\,100$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида европия оценены в работах [3, 13, 18]. Различие в величинах термодинамических функций в температурном интервале 298—2000 К составляет 2—4%, причем данные работы [3] занимают промежуточное положение. В табл. XI.15 приведены термодинамические функции, заимствованные из работы [3].

СЕЛЕНИДЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид гадолия (GdSe). Молекулярный вес 236,210.

Структура моноселенида гадолия кубическая, типа NaCl, с периодом решетки $a = 5,781$ Å [11]. Температура плавления 2153 К [11].

Энтропия моноселенида гадолия, по оценке [3], составляет $S_{298}^\circ = 21,5 \pm 2,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования, по оценке [3], — $\Delta H_{f,298}^\circ = -88\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Полуторный селенид гадолия (Gd₂Se₃). Молекулярный вес 551,380.

Структура. Полуторный селенид гадолия существует в двух модификациях: γ -Gd₂Se₃ с решеткой типа Th₃P₄ и параметром решетки $a = 8,718$ Å и η -Gd₂Se₃ с ромбической структурой типа Sb₂S₃ и параметрами решетки $a = 11,18$ Å, $b = 10,98$ Å, $c = 4,05$ Å [1]. Температура плавления 2023 ± 25 К [11].

Энтропия. По оценке [3], стандартная энтропия равна $S_{298}^\circ = 56,5 \pm 5,0$ кал/моль · град, а по оценке [19], — $S_{298}^\circ = 52,5 \pm 2,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. При осуществлении синтеза в калориметрической бомбе определена стандартная энтальпия образования полуторного селенида гадолия — $\Delta H_{f,298}^\circ = -255\,300 \pm 8100$ кал/моль [11].

а по оценке [3] эта величина равна $\Delta H_{f,298}^\circ = -225\,000 \pm 20\,000$ кал/моль.

Селенид гадолия (GdSe_{1,8}). Молекулярный вес 299,378.

Структура. Область гомогенности селенида простирается в интервале составов GdSe_{1,775} — GdSe_{1,862} [1]. По данным разных авторов селенид гадолия кристаллизуется в ромбическую структуру типа ThSe₂ с параметрами решетки $a = 7,27$; $b = 4,03$; $c = 8,30$ Å; ромбическую структуру типа ErSe₂ — $a = 16,47$; $b = 16,08$; $c = 12,06$ Å и тетрагональную типа La₂Se₄ — $a = 8,15$; $c = 8,36$ Å, что может быть связано с наличием полиморфизма у GdSe₂ [1].

Состав пара в работе [3] приведено уравнение температурной зависимости давления пара селенида GdSe_{1,77}:

$$\lg P = 7 \quad \gamma - 10\,750/T$$

определенное из измерений в температурном интервале 926—1133 К.

Идеальный газ

Моноселенид гадолия (GdSe). Молекулярный вес 236,210.

Теплоемкость газообразного моноселенида гадолия оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 К описывается уравнением

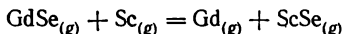
$$C_p = 8,912 + 0,0159 \cdot 10^{-3}T - 0,439 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

при этом $C_{p,298} = 8,425 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия рассчитана из оцененных значений теплоемкости. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268 \text{ кал/моль}$ [3].

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^\circ = 65,82 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моноселенида гадолия определена масс-спектрометрическим методом при исследовании реакции замещения



в температурном интервале 2065—2428 К и равна $D_0^\circ = 101\,700 \pm 4000 \text{ кал/моль}$, $D_{298}^\circ = 102\,700 \pm 4000 \text{ кал/моль}$ [7] (по оценке работы [21]). $D_{298}^\circ = 107\,000 \text{ кал/моль}$). На основании значения энергии диссоциации [7] рассчитана энтальпия образования газообразного моноселенида гадолия — $\Delta H_{f,298}^\circ = 48\,700 \pm 4000 \text{ кал/моль}$.

Термодинамические функции газообразного моноселенида гадолия оценены по модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор в работах [3, 18]. Различие в оценке молекулярных постоянных приводит к различию в величинах термодинамических функций до 5%. В табл. XI.16 приведены результаты оценки [3].

СЕЛЕНИДЫ ТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид тербия (TbSe). Молекулярный вес 237, 884.

Структура. Моноселенид тербия имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 5,741 \text{ \AA}$) [1]. В работе [1] приведены сведения, что на основе моноселенида тербия существует твердый раствор в интервале составов TbSe — TbSe_{0,75}, однако период решетки в области гомогенности не изменяется. Температура плавления оценена в работе [11] — $T_m = 2113 \pm 100 \text{ К}$.

Энтропия. Стандартная энтропия принята равной $S_{298}^\circ = 21,5 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [3].

Характеристики реакций. В работе [3] сравнительным способом оценена стандартная энтальпия образования — $\Delta H_{f,298}^\circ = -88\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$

Селенид тербия (Tb₂Se₃). Молекулярный вес 554,728.

Структура. Для полуторного селенида тербия известны η-модификация с ромбической структурой типа Sb₂S₃ (периоды решетки $a = 11,12$; $b = 10,94$; $c = 4,03 \text{ \AA}$) и кубическая γ-модификация со структурой типа Tb₃P₄ ($a = 8,68 \text{ \AA}$). Кроме того, предполагается существование ζ-модификации с ромбической решеткой и структурой типа Sc₂S₃ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] сравнительным способом $S_{298}^{\circ} = 58,0 \pm 5,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. В работе [3] приведено оцененное значение стандартной энтальпии образования — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -230\,000 \pm 30\,000$ кал/моль

Идеальный газ

Моноселенид тербия (TbSe). Молекулярный вес 237,884

Теплоемкость газообразного моноселенида тербия оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,912 + 0,0158 \cdot 10^{-3}T - 0,439 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

а $C_{p,298} = 8,42$ кал/моль · град.

Энтальпия рассчитана из оцененных значений теплоемкости. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2268$ кал/моль [3].

Энтропия рассчитана при использовании оцененных молекулярных постоянных — $S_{298}^{\circ} = 66,35$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. В результате оценок, приведенных в работах [7, 21], получены удовлетворительно согласующиеся значения энергии диссоциации моноселенида тербия и в среднем $D_{298}^{\circ} = 103\,000 \pm \pm 10\,000$ кал/моль. Энтальпия образования, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 46\,300$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида тербия заимствовались из работы [3] и приведены в табл. XI.17.

СЕЛЕНИДЫ ДИСПРОЗИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид диспрозия (DySe). Молекулярный вес 241,460.

Структура. Моноселенид диспрозия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,705 \text{ \AA}$ [1]. В работе [1] приведены сведения об области гомогенности в интервале составов DySe—DySe_{0,75}; период решетки не изменяется. Температура плавления оценена в работе [11] — $T_m = 2063 \pm 100$ К.

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 21,5 \pm 2,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. В работе [3] сравнительным способом оценена стандартная энтальпия образования — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -88\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Селенид диспрозия (Dy₂Se₃). Молекулярный вес 561,880.

Структура. В работе [1] приведены сведения о существовании трех полиморфных модификаций полуторного селенида диспрозия: в интервале 1073—1473 К образуется η-Dy₂Se₃ с ромбической решеткой и структурой типа Sb₂S₃ ($a = 11,10$; $b = 10,88$; $c = 4,01 \text{ \AA}$); при температуре около 2000 К образуется γ-Dy₂Se₃ с кубической решеткой типа Th₃P₄ ($a = 8,66 \text{ \AA}$); ζ-Dy₂Se₃ со структурой типа Sc₂S₃.

Энтропия оценена сравнительным способом в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 57,5 \pm \pm 5,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Методом прямого синтеза в калориметрической бомбе определены энтальпия, свободная энергия и энтропии образования и атомизации полуторного селенида диспрозия:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -230\,400 \pm 7500 \text{ кал/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^{\circ} = -227\,300 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} = 9,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; \quad \Delta H_{at,298}^{\circ} = 520\,800 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta G_{at,298}^{\circ} = 452\,500 \text{ кал/моль}; \quad \Delta S_{at,298}^{\circ} = 229,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} [25].$$

Идеальный газ

Моноселенид диспрозия (DySe). Молекулярный вес 241,460.

Теплоемкость газообразного моноселенида диспрозия оценена в работе [3] и в интервале 298—200 К описывается уравнением

$$C_p = 8,912 + 0,0158 \cdot 10^{-3}T - 0,439 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,42 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия рассчитана из оцененных значений теплоемкости. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2268 \text{ кал/моль}$ [3].

Энтропия рассчитана при использовании оцененных значений молекулярных постоянных, при этом $S_{298}^{\circ} = 66,04 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [3].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моноселенида диспрозия оценена в работах [7, 21] и в среднем равна $D_{298}^{\circ} = 84500 \pm 10\,000 \text{ кал/моль}$. Энтальпия образования, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 43\,300 \text{ кал/моль}$.

Термодинамические функции газообразного моноселенида диспрозия заимствованы из работы [3] и приведены в табл. XI.18.

СЕЛЕНИДЫ ГОЛЬМИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид гольмия (HoSe). Молекулярный вес 243,890.

Структура. Моноселенид гольмия имеет кубическую структуру типа NaCl. Область гомогенности моноселенида находится в интервале составов HoSe — HoSe_{0,75}, при этом период решетки меняется от 5,687 до 5,665 Å [1]. Температура плавления оценена в работе [11] — $T_m = 2033 \pm 100 \text{ К}$.

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 21,5 \pm 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена сравнительным способом в работе [3] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -88\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$.

Селенид гольмия (Ho₂Se₃). Молекулярный вес 566,740.

Структура. Известны две полиморфные модификации полуторного селенида гольмия: высокотемпературная γ -форма с кубической решеткой типа Th₃P₄ ($a = 8,614 \text{ Å}$) и ζ -Ho₂Se₃ с ромбической структурой типа Sc₂S₃ ($a = 11,40$; $b = 8,14$; $c = 24,28 \text{ Å}$) [1].

Энтропия оценена сравнительным способом в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 58,5 \pm 5,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Характеристики реакций. В работе [3] приведено оцененное значение стандартной энтальпии образования — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -230\,000 \pm 30\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Моноселенид гольмия (HoSe). Молекулярный вес 243,890.

Теплоемкость газообразного моноселенида гольмия оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 К описывается уравнением

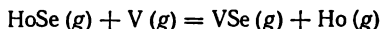
$$C_p = 8,912 + 0,0158 \cdot 10^{-3}T - 0,439 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,42$ кал/моль · град.

Энтальпия рассчитана из оцененных значений теплоемкости. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2268$ кал/моль [3]

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 66,45$ кал/моль · град рассчитана при использовании оцененных значений молекулярных постоянных [3].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации моноселенида гольмия определена масс-спектрометрическим методом при исследовании обменных реакций в газовой фазе в интервале 2038—2196 К [7]:



и равна $D_0^{\circ} = 78\,700 \pm 4000$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 79\,700 \pm 5000$ кал/моль). Стандартная энтальпия образования, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 48\,500$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида гольмия заимствовались из работы [3] и приведены в табл. XI.19.

СЕЛЕНИДЫ ЭРБИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид эрбия (ErSe). Молекулярный вес 246,220.

Структура. Моноселенид эрбия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,656$ Å. В работе [1] приведены сведения, что область гомогенности моноселенида эрбия существует в интервале составов $\text{ErSe}_{0,75} - \text{ErSe}_{1,1}$ с периодами решетки $a = 5,631$ Å для $\text{ErSe}_{0,75}$ и $a = 5,649$ Å для $\text{ErSe}_{1,1}$. Значения температуры плавления приведены в работах [1, 11], $T_m = 1970 \pm 70$ К.

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 21,5 \pm 3,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена сравнительным способом в работе [3] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -88\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Селенид эрбия (Er_2Se_3). Молекулярный вес 571,400.

Структура. В работе [1] приведены сведения о двух полиморфных модификациях полоторного селенида эрбия: ζ - Er_2Se_3 с ромбической структурой типа Sc_2S_3 ($a = 11,38$; $b = 8,09$; $c = 24,20$ Å) — эта фаза существует в интервале составов $\text{ErSe}_{1,43} - \text{ErSe}_{1,5}$ и γ - Er_2Se_3 с кубической структурой типа Th_3P_4 ($a = 8,581$ Å). Температура плавления $T_m = 1673 \pm 25$ К.

Энтропия оценена сравнительным методом в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 57,5 \pm 5,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. В работе [3] оценена стандартная энтальпия образования — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -230\,000 \pm 30\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Моноселенид эрбия (ErSe). Молекулярный вес 246,220.

Теплоемкость газообразного моноселенида эрбия оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,912 + 0,0158 \cdot 10^{-3}T - 0,608 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,42$ кал/моль · град.

Энтальпия рассчитана из оцененных значений теплоемкости. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2268$ кал/моль [3].

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 65,10$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моноселенида эрбия оценена в работах [7, 21] и в среднем равна $D_{298}^{\circ} = 83\,500 \pm \pm 10\,000$ кал/моль. Энтальпия образования, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 48\,600$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида эрбия заимствовались из работы [3] и приведены в табл. XI.20.

СЕЛЕНИДЫ ТУЛИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид тулия (TmSe). Молекулярный вес 247,844.

Структура. Моноселенид тулия имеет кубическую структуру типа NaCl с периодом решетки $a = 5,640 \text{ \AA}$ [1]. Температура плавления оценена в работе [11] — $T_m = 1943 \pm 100$ К.

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 21,5 \pm 2,5$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена сравнительным способом — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -88\,000 \pm 15\,000$ кал/моль [3].

Селенид тулия (Tm_2Se_3). Молекулярный вес 574,648.

Структура. Полупроводник селенид тулия имеет две полиморфные модификации: γ - Tm_2Se_3 с кубической структурой типа Th_3P_4 ($a = 8,5992 \pm \pm 0,0007 \text{ \AA}$) и ζ - Tm_2Se_3 с ромбической структурой типа Sc_2S_3 ($a = 11,31$; $b = 8,06$; $c = 24,06 \text{ \AA}$) [1].

Энтропия оценена сравнительным способом — $S_{298}^{\circ} = 55,5 \pm 5,0$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. В работе [3] оценена стандартная энтальпия образования — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -230\,000 \pm 30\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Моноселенид тулия (TmSe). Молекулярный вес 247,844.

Теплоемкость газообразного моноселенида тулия оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,912 + 0,0158 \cdot 10^{-3}T - 0,439 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,42 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Энтальпия рассчитана в работе [3]. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2268 \text{ кал/моль.}$

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 64,33 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моноселенида тулия оценена в работах [7, 21] и в среднем равна $D_{298} = 75\,000 \pm \pm 11\,000 \text{ кал/моль.}$ Энтальпия образования, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 33\,300 \text{ кал/моль.}$

Термодинамические функции газообразного моноселенида тулия заимствовались из работы [3] и приведены в табл. XI.21.

СЕЛЕНИДЫ ИТТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид иттербия (YbSe). Молекулярный вес 252,000.

Структура. Моноселенид иттербия имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 5,879 \text{ \AA}$) [1].

Энтропия. Стандартная энтропия оценена сравнительным способом в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 19,5 \pm 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования моноселенида иттербия оценена в работе [3] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -86\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль.}$

Селенид иттербия (Yb₂Se₃). Молекулярный вес 582,960.

Структура. Полупроводный селенид иттербия имеет две полиморфные модификации: γ -Yb₂Se₃ с кубической структурой типа Th₃P₄ ($a = 8,615 \text{ \AA}$) и ζ -Yb₂Se₃ с ромбической структурой типа Sc₂S₃ ($a = 11,27$; $b = 8,02$; $c = 23,96 \text{ \AA}$) [1].

Энтропия. Стандартная энтропия оценена сравнительным способом — $S_{298}^{\circ} = 47,5 \pm 5,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [3].

Характеристики реакций. Методом прямого синтеза в калориметрической бомбе определены энтальпия, свободная энергия и энтропии образования и атомизации полупроводного селенида иттербия: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -230\,800 \pm 7400 \text{ кал/моль}$; $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -226\,100 \text{ кал/моль}$; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 13,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$; $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 462\,200 \text{ кал/моль}$; $\Delta G_{at,298}^{\circ} = 395\,100 \text{ кал/моль}$; $\Delta S_{at,298}^{\circ} = 225,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [25, 31].

Идеальный газ

Моноселенид иттербия (YbSe). Молекулярный вес 252,000.

Теплоемкость газообразного моноселенида иттербия оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,924 + 0,0093 \cdot 10^{-3}T - 0,354 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,53 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Энтальпия рассчитана в работе [3]. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2300$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 53,90$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного моноселенида иттербия оценена в работах [7, 21]. Среднее из этих двух значений — $D_{298}^{\circ} = 61\,500 \pm 12\,000$ кал/моль. Энтальпия образования, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 31\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида иттербия заимствованы из работы [3] и приведены в табл. XI.22.

СЕЛЕНИДЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Моноселенид лютеция (LuSe). Молекулярный вес 253,927.

Структура. Моноселенид лютеция имеет кубическую структуру типа NaCl. В работе [1] приведены сведения о наличии области гомогенности в интервале составов LuSe—LuSe_{0,75}, в пределах которой период решетки изменяется от 5,575 до 5,562 Å.

Энтропия. Стандартная энтропия оценена сравнительным способом — $S_{298}^{\circ} = 18,0 \pm 3,0$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена в работе [3] сравнительным образом — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -88\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Селенид лютеция (Lu₂Se₃). Молекулярный вес 586,814.

Структура. Полуторный селенид лютеция имеет две полиморфные модификации: γ -Lu₂Se₃ с кубической структурой типа Th₃P₄ ($a = 8,570 \pm 0,003$ Å) и ζ -Lu₂Se₃ с ромбической структурой типа Sc₂S₃ ($a = 11,23$; $b = 7,99$; $c = 23,89$ Å) [1].

Энтропия. Стандартная энтропия оценена сравнительным способом — $S_{298}^{\circ} = 47,5 \pm 5,0$ кал/моль · град [3].

Характеристики реакций. В работе [3] оценена стандартная энтальпия образования — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -230\,000 \pm 30\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Моноселенид лютеция (LuSe). Молекулярный вес 253,927.

Теплоемкость газообразного моноселенида лютеция оценена в работе [3] и в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,912 + 0,0158 \cdot 10^{-3}T - 0,439 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

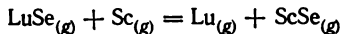
$$\text{а } C_{p,298} = 8,42 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Энтальпия рассчитана в работе [3]. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 226$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия оценена в работе [3] — $S_{298}^{\circ} = 63,00$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации моноселенида лютеция определена масс-спектрометрическим методом при исследовании

обменных реакций в газовой фазе в интервале 1852—2320 К



и равна $D_0^\circ = 98\,900 \pm 4000$ кал/моль [7] ($D_{298}^\circ = 100\,000 \pm 5000$ кал/моль). Оценочное значение энергии диссоциации [21] удовлетворительно согласуется с экспериментальным. Энтальпия образования, рассчитанная на основании данных [7], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 58\,600$ кал/моль.

Термодинамические функции газообразного моноселенида лютетия заимствованы из работы [3] и приведены в табл. XI.23.

СЕЛЕН

Конденсированное состояние

Селен (Se). Молекулярный вес 78,96.

Структура. Селен существует в нескольких аллотропных модификациях, он может быть в кристаллическом и некристаллическом виде. Некристаллические формы селена — стекловидная и две аморфные — красный и черный селен. Кристаллический селен существует в моноклинной α - и β -формах и гексагональной γ -форме (стандартное состояние) [6, 17, 26, 32]. При температуре 380 К α - и β -формы превращаются в γ -форму. Аморфный селен (красный) при нагревании до 350 К превращается в γ -форму, а жидкий селен кристаллизуется только в γ -форму [3, 6, 26].

Параметры кристаллических решеток: α -Se — $a = 9,054$; $b = 9,083$; $c = 11,601$ Å; $\beta = 90^\circ 48'$; β -Se — $a = 9,31$; $b = 8,07$; $c = 12,85$ Å; $\beta = 93^\circ 08'$; γ -Se — $a = 4,36328$; $c = 4,95962$ Å; $c/a = 1,137$ [33].

Энтальпия перехода γ -Se в моноклинную α - и β -форму $\Delta H_{tr} = 1500 \pm 500$ кал/г-атом, в стекловидное состояние — $\Delta H_{tr} = 1035 \pm 100$ кал/г-атом, в красный селен — $\Delta H_{tr} = 3000 \pm 400$ кал/г-атом и в черный селен — $\Delta H_{tr} = 3100 \pm 500$ кал/г-атом [26].

Плавление селена при $T_m = 494 \pm 1$ К характеризуется следующими величинами: $\Delta H_m = 1400 \pm 100$ кал/г-атом; $\Delta S_m = 2,85 \pm 0,2$ кал/г-атом · град [3].

Температура кипения селена $T_b = 985,5 \pm 0,5$ К [26].

Теплоемкость. Подробный обзор исследований теплоемкости селена проведен в работах [3, 26].

Теплоемкость γ -Se в интервале 298—494 К описывается уравнением

$$C_p = 4,276 + 6 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$$

при этом $C_{p,298} = 6,065$ кал/г-атом · град.

Теплоемкость моноклинной (α и β) модификации селена в интервале 100—360 К

$$C_p = 7,043 - 0,3687 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$$

а $C_{p,298} = 6,6 \pm 0,5$ кал/г-атом · град, теплоемкость аморфных форм и жидкого селена $C_p = 7,5 \pm 1,0$ кал/г-атом · град.

Энтальпия. Величины $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ для различных форм селена составляют [3, 26]: для γ -Se — 1320 ± 15 кал/г-атом; для (α , β)-Se — 1380 кал/г-атом; для стекловидного селена — 1360 ± 40 кал/г-атом; для красного селена $H_{298}^\circ - H_{100}^\circ = 1208$ кал/г-атом.

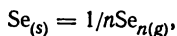
Энтропия. Величины стандартной энтропии S_{298}° для различных форм селена приведены в [3, 26] и составляют для γ -Se — $10,14 \pm 0,10$ кал/г-атом · град; для (α, β) -Se — $11,7 \pm 2,0$ кал/г-атом · град; для стекловидного селена — $12,5 \pm 1$ кал/г-атом · град; для красного селена — $12,5 \pm 2$ кал/г-атом · град.

Состав пара. Обзор исследований состава пара селена проведен в работах [3, 26].

В парах селена масс-спектрометрическим методом установлено существование компонентов Se, Se₂, Se₃, Se₄, Se₅, Se₆, Se₇, Se₈. Выше температуры 800 К основными компонентами являются Se₂ и Se₅ [27]. В работе [3] приведено уравнение температурной зависимости давления пара селена в интервале 458—490 К, рассчитанное в предположении, что пар состоит преимущественно из молекул Se₅ и Se₈.

$$\lg P = -7440/T + 9,90.$$

Характеристики реакций. Согласно данным, приведенным в работах [3, 26], сублимация селена происходит в соответствии с реакциями типа



где $n = 1 - 8$.

Значения энтальпии и энтропии сублимации селена по различным реакциям приведены ниже:

| n | ΔH_{298}° | ΔS_{298}° |
|-----|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 56 250 ± 2000 | 188,66 ± 6,71 |
| 2 | 16 650 ± 250 | 55,84 ± 0,84 |
| 3 | 14 030 ± 170 | 47,06 ± 0,60 |
| 4 | 10 950 ± 500 | 36,73 ± 1,70 |
| 5 | 6600 ± 100 | 22,14 ± 0,34 |
| 6 | 5380 ± 250 | 18,04 ± 0,84 |
| 7 | 4910 ± 250 | 16,47 ± 0,84 |
| 8 | 4630 ± 250 | 15,53 ± 0,84 |

Термодинамические функции селена в конденсированном состоянии заимствованы из справочника [3] и приведены в табл. XI.24, XI.25.

Идеальный газ

Наиболее полные сведения о термодинамических свойствах газообразных молекул селена приведены в справочниках [3, 26].

Теплоемкость газообразных молекул селена в интервале 298—2000 К описывается уравнениями вида [3]

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Значения коэффициентов a , b , c , а также $C_{p,298}$ и молекулярных весов молекул представлены в табл. XI.26 [3].

Энтальпия. Значения величин $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ для газообразных молекул селена приведены в табл. XI.26 [3].

Энтропия. Стандартные энтропии газообразных молекул селена даны в табл. XI.26 [3].

Таблица XI.1
Термодинамические функции
газообразного моноселенида
скандия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,40 | 0 | 59,47 | 59,47 |
| 400 | 8,63 | 870 | 61,98 | 59,80 |
| 500 | 8,74 | 1739 | 63,92 | 60,44 |
| 600 | 8,79 | 2616 | 65,52 | 61,16 |
| 700 | 8,83 | 3497 | 66,88 | 61,88 |
| 800 | 8,85 | 4381 | 68,06 | 62,58 |
| 900 | 8,87 | 5267 | 69,10 | 63,25 |
| 1000 | 8,88 | 6155 | 70,03 | 63,88 |
| 1100 | 8,90 | 7043 | 70,88 | 64,48 |
| 1200 | 8,90 | 7933 | 71,66 | 65,04 |
| 1300 | 8,91 | 8823 | 72,37 | 65,58 |
| 1400 | 8,91 | 9714 | 73,03 | 66,09 |
| 1500 | 8,92 | 10 605 | 73,64 | 66,57 |
| 1600 | 8,92 | 11 497 | 74,22 | 67,03 |
| 1700 | 8,92 | 12 389 | 74,76 | 67,47 |
| 1800 | 8,93 | 13 281 | 75,27 | 67,89 |
| 1900 | 8,93 | 14 174 | 75,75 | 68,29 |
| 2000 | 8,93 | 15 067 | 76,21 | 68,68 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2262$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 59,47$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица XI.2
Термодинамические функции
газообразного моноселенида
иттрия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,50 | 0 | 61,39 | 61,39 |
| 400 | 8,69 | 878 | 63,92 | 61,73 |
| 500 | 8,78 | 1792 | 65,87 | 62,37 |
| 600 | 8,82 | 2632 | 67,48 | 63,09 |
| 700 | 8,85 | 3516 | 68,84 | 63,82 |
| 800 | 8,87 | 4402 | 70,02 | 64,52 |
| 900 | 8,88 | 5290 | 71,07 | 65,19 |
| 1000 | 8,89 | 6179 | 72,01 | 65,83 |
| 1100 | 8,90 | 7069 | 72,85 | 66,43 |
| 1200 | 8,91 | 7960 | 73,63 | 67,00 |
| 1300 | 8,91 | 8851 | 74,34 | 67,53 |
| 1400 | 8,92 | 9742 | 75,00 | 68,04 |
| 1500 | 8,92 | 10 634 | 75,62 | 68,53 |
| 1600 | 8,92 | 11 526 | 76,19 | 68,99 |
| 1700 | 8,93 | 12 410 | 76,74 | 69,43 |
| 1800 | 8,93 | 13 312 | 77,25 | 69,85 |
| 1900 | 8,93 | 14 205 | 77,73 | 70,25 |
| 2000 | 8,93 | 15 093 | 78,19 | 70,64 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2292$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 61,39$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица XI.3. Термодинамические функции твердого моноселенида
лантана

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,76 | 0 | 19,40 | 19,40 | 1200 | 13,02 | 11 174 | 36,46 | 27,15 |
| 400 | 11,98 | 1206 | 22,88 | 19,86 | 1300 | 13,16 | 12 483 | 37,51 | 27,90 |
| 500 | 12,04 | 2403 | 25,55 | 20,74 | 1400 | 13,30 | 13 806 | 38,49 | 28,63 |
| 600 | 12,18 | 3614 | 27,76 | 21,73 | 1500 | 13,44 | 15 146 | 39,41 | 29,31 |
| 700 | 12,32 | 4839 | 29,65 | 22,73 | 1600 | 13,58 | 16 494 | 40,28 | 29,97 |
| 800 | 12,46 | 6073 | 31,30 | 23,70 | 1700 | 13,72 | 17 859 | 41,11 | 30,60 |
| 900 | 12,60 | 7331 | 32,78 | 24,63 | 1800 | 13,86 | 19 238 | 41,90 | 31,21 |
| 1000 | 12,74 | 8598 | 34,11 | 25,51 | 1900 | 14,00 | 20 631 | 42,65 | 31,79 |
| 1100 | 12,88 | 9879 | 35,33 | 26,35 | 2000 | 14,14 | 22 038 | 43,37 | 32,35 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2670$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 19,40$ кал/моль \cdot град.

Таблица XI.4. Термодинамические функции твердого полуротного селенида лантана

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 30,01 | 0 | 48,33 | 48,33 | 1200 | 33,53 | 28 657 | 92,04 | 68,15 |
| 400 | 30,41 | 3081 | 57,22 | 49,52 | 1300 | 33,92 | 32 030 | 94,73 | 70,10 |
| 500 | 30,80 | 6142 | 64,05 | 51,76 | 1400 | 34,31 | 35 441 | 97,26 | 71,95 |
| 600 | 31,19 | 9241 | 69,70 | 54,30 | 1500 | 34,70 | 38 892 | 99,64 | 73,72 |
| 700 | 31,58 | 12 380 | 74,54 | 56,85 | 1600 | 35,09 | 42 381 | 101,89 | 75,41 |
| 800 | 31,97 | 15 557 | 78,78 | 59,33 | 1700 | 35,48 | 45 910 | 104,03 | 77,03 |
| 900 | 32,36 | 18 774 | 82,57 | 61,71 | 1800 | 35,87 | 49 477 | 106,07 | 78,59 |
| 1000 | 32,75 | 22 029 | 86,00 | 63,97 | 1900 | 36,2 | 53 084 | 108,02 | 80,08 |
| 1100 | 33,14 | 25 324 | 89,14 | 66,11 | | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 6610$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 48,33$ кал/моль·град.

Таблица XI.5
Термодинамические функции газообразного моноселенида лантана

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,54 | 0 | 62,85 | 62,85 |
| 400 | 8,71 | 881 | 65,39 | 63,19 |
| 500 | 8,79 | 1757 | 67,35 | 63,83 |
| 600 | 8,84 | 2638 | 68,95 | 64,56 |
| 700 | 8,86 | 3523 | 70,32 | 65,28 |
| 800 | 8,88 | 4410 | 71,50 | 65,99 |
| 900 | 8,89 | 5299 | 72,55 | 66,66 |
| 1000 | 8,90 | 6188 | 73,49 | 67,30 |
| 1100 | 8,91 | 7079 | 74,33 | 67,90 |
| 1200 | 8,91 | 7970 | 75,11 | 68,47 |
| 1300 | 8,92 | 8861 | 75,82 | 69,01 |
| 1400 | 8,92 | 9753 | 76,48 | 69,52 |
| 1500 | 8,92 | 10 645 | 77,10 | 70,00 |
| 1600 | 8,93 | 11 538 | 77,68 | 70,46 |
| 1700 | 8,93 | 12 431 | 78,22 | 70,90 |
| 1800 | 8,93 | 12 324 | 78,73 | 71,33 |
| 1900 | 8,93 | 14 217 | 79,21 | 71,73 |
| 2000 | 8,93 | 15 110 | 79,67 | 72,11 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2305$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 62,85$ кал/моль × град.

Таблица XI.6
Термодинамические функции газообразного моноселенида церия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,51 | 0 | 64,78 | 64,78 |
| 400 | 8,70 | 879 | 67,32 | 65,12 |
| 500 | 8,78 | 1753 | 69,27 | 65,76 |
| 600 | 8,83 | 2634 | 70,87 | 66,48 |
| 700 | 8,86 | 3518 | 72,24 | 67,21 |
| 800 | 8,87 | 4404 | 73,42 | 67,91 |
| 900 | 8,89 | 5273 | 74,46 | 68,58 |
| 1000 | 8,90 | 6182 | 75,40 | 69,22 |
| 1100 | 8,90 | 7072 | 76,22 | 69,82 |
| 1200 | 8,91 | 7969 | 77,03 | 70,39 |
| 1300 | 8,91 | 8854 | 77,74 | 70,93 |
| 1400 | 8,92 | 9745 | 78,40 | 71,44 |
| 1500 | 8,92 | 10 637 | 79,01 | 71,92 |
| 1600 | 8,93 | 11 630 | 79,59 | 72,38 |
| 1700 | 8,93 | 12 423 | 80,14 | 72,82 |
| 1800 | 8,93 | 13 315 | 80,64 | 73,24 |
| 1900 | 8,93 | 14 209 | 81,13 | 73,65 |
| 2000 | 8,93 | 15 102 | 81,58 | 74,03 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2295$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 64,78$ кал/моль × град.

Таблица XI.7. Термодинамические функции твердого моноселенида празеодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,93 | 0 | 19,61 | 19,61 | 1400 | 13,76 | 14 275 | 39,17 | 28,97 |
| 400 | 12,20 | 1255 | 23,14 | 20,00 | 1500 | 13,91 | 15 658 | 40,11 | 29,67 |
| 500 | 12,41 | 2486 | 25,91 | 20,94 | 1600 | 14,06 | 17 057 | 41,01 | 30,35 |
| 600 | 12,58 | 3735 | 28,19 | 21,96 | 1700 | 14,22 | 18 471 | 41,86 | 30,99 |
| 700 | 12,73 | 5001 | 30,13 | 22,99 | 1800 | 14,37 | 19 900 | 42,68 | 31,62 |
| 800 | 12,88 | 6282 | 31,83 | 23,98 | 1900 | 14,52 | 21 345 | 43,47 | 32,24 |
| 900 | 13,03 | 7577 | 33,35 | 24,93 | 2000 | 14,68 | 22 805 | 44,21 | 32,81 |
| 1000 | 13,18 | 8887 | 34,72 | 25,83 | 2100 | 14,84 | 24 280 | 44,93 | 33,37 |
| 1100 | 13,32 | 10 212 | 35,98 | 26,70 | 2200 | 14,99 | 25 771 | 45,63 | 33,92 |
| 1200 | 13,47 | 11 551 | 37,13 | 27,50 | 2300 | 15,15 | 27 278 | 46,32 | 34,46 |
| 1300 | 13,62 | 12 905 | 38,18 | 28,25 | 2400 | 15,31 | 28 801 | 46,98 | 34,98 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2710$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 19,61$ кал/моль·град.

Таблица XI.8
Термодинамические функции газообразного моноселенида празеодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 65,23 | 65,23 |
| 400 | 8,64 | 872 | 67,75 | 65,57 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 69,69 | 66,20 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 71,29 | 66,92 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 72,64 | 67,64 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 73,83 | 68,34 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 74,87 | 69,01 |
| 1000 | 8,88 | 6160 | 75,81 | 69,65 |
| 1100 | 8,89 | 7048 | 76,65 | 70,24 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 77,43 | 70,51 |
| 1300 | 8,91 | 8828 | 78,13 | 71,35 |
| 1400 | 8,91 | 9719 | 78,80 | 71,56 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 79,41 | 72,34 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 79,99 | 72,80 |
| 1700 | 8,92 | 12 395 | 80,53 | 73,24 |
| 1800 | 8,93 | 13 287 | 81,04 | 73,66 |
| 1900 | 8,93 | 14 180 | 81,52 | 74,06 |
| 2000 | 8,93 | 15 078 | 81,98 | 74,45 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 65,23$ кал/моль × град.

Таблица XI.9
Термодинамические функции твердого моноселенида неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,80 | 0 | 21,60 | 21,60 |
| 400 | 11,95 | 1240 | 25,09 | 22,07 |
| 500 | 12,10 | 2413 | 27,78 | 22,95 |
| 600 | 12,25 | 3631 | 30,00 | 23,94 |
| 700 | 12,40 | 4863 | 31,96 | 24,95 |
| 800 | 12,55 | 6111 | 33,56 | 25,92 |
| 900 | 12,70 | 7373 | 35,05 | 26,86 |
| 1000 | 12,85 | 8651 | 36,39 | 27,74 |
| 1100 | 13,00 | 9943 | 37,63 | 28,59 |
| 1200 | 13,15 | 11 251 | 38,76 | 29,39 |
| 1300 | 13,30 | 12 573 | 39,82 | 30,15 |
| 1400 | 13,45 | 13 914 | 40,81 | 30,88 |
| 1500 | 13,60 | 15 263 | 41,75 | 31,57 |
| 1600 | 13,75 | 16 631 | 42,83 | 32,23 |
| 1700 | 13,90 | 18 013 | 43,47 | 32,87 |
| 1800 | 14,05 | 19 411 | 44,27 | 33,48 |
| 1900 | 14,20 | 20 823 | 45,03 | 34,07 |
| 2000 | 14,35 | 22 251 | 45,76 | 34,64 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2890$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 21,60$ кал/моль × град.

Таблица XI.10
Термодинамические функции
твёрдого полуторного селенида
неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 31,11 | 0 | 53,55 | 53,55 |
| 400 | 31,45 | 3120 | 62,76 | 54,78 |
| 500 | 31,79 | 6352 | 69,81 | 57,10 |
| 600 | 32,12 | 9547 | 75,63 | 59,72 |
| 700 | 32,46 | 12 776 | 80,61 | 62,36 |
| 800 | 32,79 | 16 038 | 84,97 | 64,92 |
| 900 | 33,13 | 19 334 | 91,85 | 67,36 |
| 1000 | 33,56 | 22 663 | 92,35 | 69,69 |
| 1100 | 33,80 | 26 026 | 95,56 | 71,90 |
| 1200 | 34,13 | 29 422 | 98,51 | 74,00 |
| 1300 | 34,47 | 32 852 | 101,26 | 75,99 |
| 1400 | 34,80 | 36 318 | 103,83 | 77,89 |
| 1500 | 35,14 | 39 812 | 106,24 | 79,70 |
| 1600 | 35,47 | 43 342 | 108,52 | 81,43 |
| 1700 | 35,81 | 46 906 | 110,68 | 83,09 |
| 1800 | 36,14 | 50 503 | 112,73 | 84,68 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 7128$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 53,55$ кал/моль \times град.

Таблица XI.12
Термодинамические функции
твёрдого моноселенида
самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 14,24 | 0 | 22,38 | 22,38 |
| 400 | 14,47 | 1463 | 26,42 | 22,76 |
| 500 | 14,57 | 2915 | 29,67 | 23,84 |
| 600 | 14,58 | 4373 | 32,26 | 24,87 |
| 700 | 14,55 | 5829 | 34,39 | 26,06 |
| 800 | 14,59 | 7286 | 36,33 | 27,22 |
| 900 | 14,65 | 8747 | 38,03 | 28,31 |
| 1000 | 14,73 | 10 212 | 39,55 | 29,34 |
| 1100 | 14,86 | 11 685 | 40,96 | 30,34 |
| 1200 | 15,00 | 13 172 | 42,26 | 31,28 |
| 1300 | 15,18 | 14 673 | 43,44 | 32,15 |
| 1400 | 15,37 | 16 192 | 44,57 | 33,00 |
| 1500 | 15,55 | 17 730 | 45,63 | 33,81 |
| 1600 | 15,83 | 19 286 | 46,63 | 34,58 |

Таблица XI.11
Термодинамические функции
газообразного моноселенида
неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 65,83 | 65,83 |
| 400 | 8,64 | 872 | 68,35 | 66,17 |
| 500 | 8,74 | 1742 | 70,29 | 66,80 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 71,89 | 67,52 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 73,25 | 68,24 |
| 800 | 8,86 | 4386 | 74,43 | 68,94 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 75,47 | 69,61 |
| 1000 | 8,88 | 6160 | 76,41 | 70,25 |
| 1100 | 8,89 | 7049 | 77,25 | 70,84 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 78,03 | 71,41 |
| 1300 | 8,91 | 8829 | 78,74 | 71,95 |
| 1400 | 8,91 | 9720 | 79,40 | 72,46 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 80,02 | 72,94 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 80,59 | 73,40 |
| 1700 | 8,92 | 12 395 | 81,13 | 73,84 |
| 1800 | 8,93 | 13 288 | 81,64 | 74,26 |
| 1900 | 8,93 | 14 180 | 82,12 | 74,66 |
| 2000 | 8,93 | 15 078 | 82,58 | 75,05 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 65,83$ кал/моль \times град.

Таблица XI.13
Термодинамические функции
газообразного моноселенида
самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,48 | 0 | 66,51 | 66,51 |
| 400 | 8,64 | 872 | 69,03 | 66,85 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 70,97 | 67,48 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 72,57 | 68,20 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 73,92 | 68,92 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 75,11 | 69,62 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 76,15 | 70,29 |
| 1000 | 8,88 | 6168 | 77,09 | 70,93 |
| 1100 | 8,89 | 7078 | 77,93 | 71,52 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 78,71 | 72,09 |
| 1300 | 8,91 | 8829 | 79,42 | 72,63 |
| 1400 | 8,91 | 9719 | 80,08 | 73,14 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 80,69 | 73,62 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 81,27 | 74,08 |

Продолжение табл. XI.12

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1700 | 16,08 | 20 870 | 47,60 | 35,32 |
| 1800 | 16,35 | 22 479 | 48,51 | 36,02 |
| 1900 | 16,63 | 24 115 | 49,10 | 36,71 |
| 2000 | 16,91 | 25 779 | 50,27 | 37,38 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2810$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 22,38$ кал/моль \times град.

Продолжение табл. XI.13

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1700 | 8,92 | 12 395 | 81,81 | 74,52 |
| 1800 | 8,93 | 13 287 | 82,32 | 74,94 |
| 1900 | 8,93 | 14 180 | 82,80 | 75,34 |
| 2000 | 8,93 | 15 078 | 83,26 | 75,73 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 66,51$ кал/моль \times град.

Таблица XI.14. Термодинамические функции твердого моноселенида европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,27 | 0 | 25,43 | 25,43 | 1000 | 13,31 | 8837 | 40,81 | 31,97 |
| 400 | 12,52 | 1265 | 29,09 | 25,92 | 1100 | 13,53 | 10 179 | 42,09 | 32,84 |
| 500 | 12,61 | 2522 | 31,90 | 26,85 | 1200 | 13,74 | 11 543 | 43,28 | 33,66 |
| 600 | 12,70 | 3787 | 34,21 | 27,89 | 1300 | 13,96 | 12 928 | 44,38 | 34,44 |
| 700 | 12,79 | 5062 | 36,17 | 28,94 | 1400 | 14,17 | 14 335 | 45,43 | 35,19 |
| 800 | 12,89 | 6346 | 37,89 | 29,96 | 1500 | 14,39 | 15 763 | 46,41 | 35,90 |
| 900 | 13,10 | 7516 | 39,42 | 31,07 | 1600 | 14,60 | 17 213 | 47,35 | 36,59 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2780$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 25,43$ кал/моль \cdot град.

Таблица XI.15. Термодинамические функции газообразного моноселенида европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,53 | 0 | 67,44 | 67,44 |
| 400 | 8,71 | 880 | 69,98 | 67,78 |
| 500 | 8,79 | 1755 | 71,93 | 68,42 |
| 600 | 8,83 | 2646 | 73,54 | 69,14 |
| 700 | 8,86 | 3521 | 74,90 | 69,87 |
| 800 | 8,88 | 4408 | 76,09 | 70,58 |
| 900 | 8,89 | 5296 | 77,13 | 71,25 |

Таблица XI.16. Термодинамические функции газообразного моноселенида гадолиния

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 65,82 | 65,82 |
| 400 | 8,64 | 872 | 68,34 | 66,16 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 70,28 | 66,79 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 71,88 | 67,51 |
| 700 | 8,83 | 3601 | 73,23 | 68,23 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 74,42 | 68,93 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 75,46 | 69,60 |

Продолжение табл. XI.15

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1000 | 8,90 | 6185 | 78,07 | 71,88 |
| 1100 | 8,91 | 7075 | 78,92 | 72,49 |
| 1200 | 8,91 | 7966 | 79,69 | 73,05 |
| 1300 | 8,92 | 8858 | 80,41 | 73,59 |
| 1400 | 8,92 | 9749 | 81,07 | 74,10 |
| 1500 | 8,92 | 10 642 | 81,68 | 74,59 |
| 1600 | 8,93 | 11 534 | 81,76 | 75,05 |
| 1700 | 8,93 | 12 427 | 82,80 | 75,49 |
| 1800 | 8,93 | 13 320 | 83,31 | 75,91 |
| 1900 | 8,93 | 14 213 | 83,79 | 76,31 |
| 2000 | 8,93 | 15 106 | 84,25 | 76,78 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 67,44$ кал/моль \times град.

Таблица XI.17
Термодинамические функции
газообразного моноселенида
тербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 66,35 | 66,35 |
| 400 | 8,64 | 872 | 68,87 | 66,69 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 70,81 | 67,32 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 72,41 | 68,04 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 73,76 | 68,76 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 74,95 | 69,46 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 75,99 | 70,13 |
| 1000 | 8,88 | 6160 | 76,93 | 70,77 |
| 1100 | 8,89 | 7048 | 77,77 | 71,36 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 78,55 | 71,93 |
| 1300 | 8,91 | 8828 | 79,26 | 72,47 |
| 1400 | 8,91 | 9719 | 79,92 | 72,98 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 80,53 | 73,46 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 81,11 | 73,92 |
| 1700 | 8,92 | 12 395 | 81,65 | 74,36 |
| 1800 | 8,93 | 13 287 | 82,16 | 74,78 |
| 1900 | 8,93 | 14 190 | 82,64 | 75,18 |
| 2000 | 8,93 | 15 078 | 83,10 | 75,57 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 66,35$ кал/моль \times град.

Продолжение табл. XI.16

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1000 | 8,88 | 6160 | 76,40 | 70,24 |
| 1100 | 8,89 | 7048 | 77,24 | 70,83 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 78,02 | 71,40 |
| 1300 | 8,91 | 8829 | 78,73 | 71,94 |
| 1400 | 8,91 | 9719 | 79,39 | 72,45 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 80,00 | 72,93 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 80,58 | 73,39 |
| 1700 | 8,92 | 12 395 | 81,12 | 73,83 |
| 1800 | 8,93 | 13 287 | 81,63 | 74,25 |
| 1900 | 8,93 | 14 180 | 82,11 | 74,65 |
| 2000 | 8,93 | 15 078 | 82,57 | 75,04 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 65,82$ кал/моль \times град.

Таблица XI.18
Термодинамические функции
газообразного моноселенида
диспрозия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 66,04 | 66,04 |
| 400 | 8,64 | 872 | 68,56 | 66,38 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 70,50 | 67,01 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 72,10 | 67,73 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 73,45 | 68,45 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 74,64 | 69,15 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 75,68 | 69,82 |
| 1000 | 8,88 | 6160 | 76,62 | 70,46 |
| 1100 | 8,89 | 7048 | 77,46 | 71,05 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 78,24 | 71,62 |
| 1300 | 8,91 | 8828 | 78,95 | 72,16 |
| 1400 | 8,91 | 9719 | 79,61 | 72,67 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 80,22 | 73,15 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 80,80 | 73,61 |
| 1700 | 8,92 | 12 395 | 81,34 | 74,05 |
| 1800 | 8,93 | 13 287 | 81,85 | 74,47 |
| 1900 | 8,93 | 14 190 | 82,33 | 74,87 |
| 2000 | 8,93 | 15 078 | 82,79 | 75,26 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 66,04$ кал/моль \times град.

Таблица XI.19
Термодинамические функции
газообразного моноселенида гольмия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 66,45 | 66,45 |
| 400 | 8,64 | 872 | 68,97 | 66,79 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 70,91 | 67,42 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 72,51 | 68,14 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 73,86 | 68,86 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 75,05 | 69,56 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 76,09 | 70,23 |
| 1000 | 8,88 | 6160 | 77,03 | 70,87 |
| 1100 | 8,89 | 7048 | 77,87 | 71,46 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 78,65 | 72,03 |
| 1300 | 8,91 | 8828 | 79,36 | 72,57 |
| 1400 | 8,91 | 9719 | 80,02 | 73,08 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 80,63 | 73,56 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 81,21 | 74,02 |
| 1800 | 8,93 | 13 287 | 82,26 | 74,88 |
| 2000 | 8,93 | 15 073 | 83,20 | 75,67 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 66,45$ кал/моль \times град.

Таблица XI.21
Термодинамические функции
газообразного моноселенида тулия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 64,33 | 64,33 |
| 400 | 8,64 | 872 | 66,85 | 64,67 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 68,79 | 65,30 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 70,39 | 66,02 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 71,74 | 66,74 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 72,93 | 67,44 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 73,97 | 68,11 |
| 1000 | 8,88 | 6160 | 74,91 | 68,75 |
| 1100 | 8,89 | 7048 | 75,75 | 69,34 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 76,53 | 69,91 |
| 1300 | 8,91 | 8828 | 77,24 | 70,45 |
| 1400 | 8,91 | 9719 | 77,90 | 70,96 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 78,51 | 71,44 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 79,09 | 71,90 |
| 1800 | 8,93 | 13 287 | 80,14 | 72,76 |
| 2000 | 8,93 | 15 073 | 81,08 | 73,55 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 64,33$ кал/моль \times град.

Таблица XI.20
Термодинамические функции
газообразного моноселенида эрбия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 65,10 | 65,10 |
| 400 | 8,64 | 872 | 67,62 | 65,44 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 69,56 | 66,07 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 71,16 | 66,79 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 72,51 | 67,51 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 73,70 | 68,21 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 74,74 | 68,88 |
| 1000 | 8,88 | 6160 | 75,68 | 69,52 |
| 1100 | 8,89 | 7048 | 76,52 | 70,11 |
| 1200 | 8,90 | 7938 | 77,30 | 70,68 |
| 1300 | 8,91 | 8828 | 78,01 | 71,22 |
| 1400 | 8,91 | 9719 | 78,67 | 71,73 |
| 1500 | 8,92 | 10 611 | 79,28 | 72,21 |
| 1600 | 8,92 | 11 503 | 79,86 | 72,67 |
| 1800 | 8,93 | 13 287 | 80,91 | 73,53 |
| 2000 | 8,93 | 15 073 | 81,85 | 74,32 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 65,10$ кал/моль \times град.

Таблица XI.22
Термодинамические функции
газообразного моноселенида иттербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,53 | 0 | 63,90 | 63,90 |
| 400 | 8,71 | 880 | 66,44 | 64,24 |
| 500 | 8,79 | 1755 | 68,39 | 64,82 |
| 600 | 8,83 | 2636 | 70,00 | 65,60 |
| 700 | 8,86 | 3521 | 71,36 | 66,33 |
| 800 | 8,88 | 4438 | 72,55 | 67,04 |
| 900 | 9,89 | 5296 | 73,59 | 67,71 |
| 1000 | 8,90 | 6185 | 74,53 | 68,31 |
| 1100 | 8,91 | 7075 | 75,38 | 68,95 |
| 1200 | 8,91 | 7966 | 76,15 | 69,51 |
| 1300 | 8,92 | 8858 | 76,87 | 70,05 |
| 1400 | 8,92 | 9749 | 77,53 | 70,56 |
| 1500 | 8,92 | 10 642 | 78,14 | 71,05 |
| 1600 | 8,93 | 11 534 | 78,72 | 71,51 |
| 1800 | 8,93 | 13 320 | 79,77 | 72,37 |
| 2000 | 8,93 | 15 106 | 80,71 | 73,16 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 63,90$ кал/моль \times град.

Таблица XI.23. Термодинамические функции газообразного моноселенида лютетия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,42 | 0 | 63,00 | 63,00 | 1200 | 8,90 | 7938 | 75,20 | 68,58 |
| 400 | 8,64 | 872 | 65,52 | 63,34 | 1300 | 8,91 | 8828 | 75,91 | 69,12 |
| 500 | 8,74 | 1741 | 67,46 | 63,97 | 1400 | 8,91 | 9719 | 76,57 | 69,63 |
| 600 | 8,80 | 2619 | 69,06 | 64,69 | 1500 | 8,92 | 10 611 | 77,18 | 70,11 |
| 700 | 8,83 | 3501 | 70,41 | 65,41 | 1600 | 8,92 | 11 503 | 77,76 | 70,57 |
| 800 | 8,86 | 4385 | 71,60 | 66,11 | 1700 | 8,92 | 12 395 | 78,30 | 71,01 |
| 900 | 8,87 | 5272 | 72,64 | 66,78 | 1800 | 8,93 | 13 287 | 78,81 | 71,43 |
| 1000 | 8,88 | 6160 | 73,58 | 67,42 | 1900 | 8,93 | 14 190 | 79,29 | 71,83 |
| 1100 | 8,89 | 7048 | 74,42 | 68,01 | 2000 | 8,93 | 15 078 | 79,75 | 72,22 |

Примечание: $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2268$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 63,00$ кал/моль · град

Таблица XI.24. Термодинамические функции γ -селена

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|---------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,06 | 0 | 10,14 | 10,14 | 494 (s) | 7,23 | 1296 | 13,46 | 10,83 |
| 300 | 6,08 | 12 | 10,18 | 10,14 | 494 (l) | 8,40 | 2696 | 16,30 | 10,83 |
| 350 | 6,38 | 323 | 11,14 | 10,22 | 500 | 8,40 | 2754 | 16,42 | 10,91 |
| 400 | 6,68 | 649 | 12,01 | 10,39 | 600 | 8,40 | 3574 | 17,95 | 11,96 |
| 450 | 6,98 | 991 | 12,81 | 10,61 | 700 | 8,40 | 4434 | 19,25 | 12,91 |
| | | | | | 800 | 8,40 | 5274 | 20,37 | 13,77 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1320$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 10,14$ кал/моль · град

Таблица XI.25. Термодинамические функции (α ; β)-селена

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 100 | 3,18 | -1137 | 5,73 | 17,10 |
| 150 | 5,32 | -914 | 7,51 | 13,60 |
| 200 | 6,08 | -626 | 9,16 | 12,29 |
| 250 | 6,42 | -313 | 10,55 | 11,81 |
| 298 | 6,61 | 0 | 11,70 | 11,70 |
| 300 | 6,61 | 13 | 11,74 | 11,70 |
| 350 | 6,73 | 346 | 12 77 | 11,78 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1380$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 11,70$ кал/моль град.

Таблица XI.26. Значения молекулярных весов, коэффициентов уравнения теплоемкости, энтальпии $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ и стандартной энтропии S_{298}° газообразных молекул селена

| Молекула | Молекулярный вес | $C_p = a + b \cdot 10^{-5} \times T - c \cdot 10^8 T^{-2}$ | | | $C_{p,298}$ | $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ | S_{298}° |
|-----------------|------------------|--|--------|--------|-------------|---------------------------------|-------------------|
| | | a | b | c | | | |
| Se | 78,96 | 5,13 | 0,36 | 0,22 | 4,99 | 1485 ± 5 | 42,21 ± 0,01 |
| Se ₂ | 157,92 | 10,66 | -0,635 | 0,598 | 9,80 | 2290 ± 10 | 58,20 ± 0,90 |
| Se ₃ | 236,88 | 13,897 | 0,726 | 0,528 | 13,52 | 3335 ± 50 | 75,27 |
| Se ₄ | 315,84 | 19,857 | 0,0076 | 0,5986 | 19,19 | 4783 | 90,606 |
| Se ₆ | 394,80 | 25,795 | 0,0205 | 1,4131 | 24,21 | 5516 | 92,077 |
| Se ₇ | 473,76 | 31,765 | 0,0161 | 1,416 | 30,18 | 6848 | 103,611 |
| Se ₇ | 552,72 | 37,706 | 0,0267 | 1,977 | 35,49 | 7906 ± 100 | 116,244 ± 1 |
| Se ₈ | 631,68 | 43,676 | 0,0222 | 1,883 | 41,56 | 9486 | 126,95 |

Таблица XI.27
Термодинамические функции газообразного одноатомного селена

| T | p | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 4,99 | 0 | 42,21 | 42,21 |
| 400 | 5,14 | 517 | 43,70 | 42,41 |
| 500 | 5,22 | 1035 | 44,86 | 42,79 |
| 600 | 5,28 | 1560 | 45,82 | 43,21 |
| 700 | 5,34 | 2092 | 46,63 | 43,65 |
| 800 | 5,38 | 2628 | 47,35 | 44,06 |
| 900 | 5,43 | 3168 | 47,99 | 44,47 |
| 1000 | 5,47 | 3713 | 48,56 | 44,85 |
| 1100 | 5,51 | 4262 | 49,08 | 45,21 |
| 1200 | 5,55 | 4814 | 49,56 | 45,55 |
| 1300 | 5,58 | 5371 | 50,01 | 45,88 |
| 1400 | 5,62 | 5931 | 50,43 | 46,19 |
| 1500 | 5,66 | 6496 | 50,81 | 46,48 |
| 1600 | 5,70 | 7063 | 51,18 | 46,77 |
| 1700 | 5,73 | 7635 | 51,53 | 47,04 |
| 1800 | 5,77 | 8210 | 51,86 | 47,29 |
| 1900 | 5,81 | 8789 | 52,17 | 47,54 |
| 2000 | 5,84 | 9372 | 52,47 | 47,78 |

Примечание. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1480$ кал/моль; $S_{298}^{\circ} = 42,21$ кал/моль × град.

Таблица XI.28
Термодинамические функции газообразного двухатомного селена

| T | C _p | $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ | S_T° | $-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ |
|------|----------------|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 298 | 9,80 | 0 | 58,20 | 58,20 |
| 400 | 10,03 | 1013 | 61,12 | 58,59 |
| 500 | 10,10 | 2021 | 63,37 | 59,33 |
| 600 | 10,11 | 3032 | 65,21 | 60,16 |
| 700 | 10,09 | 4042 | 66,77 | 61,00 |
| 800 | 10,06 | 5050 | 68,12 | 61,81 |
| 900 | 10,01 | 6054 | 69,30 | 62,57 |
| 1000 | 9,97 | 7053 | 70,35 | 63,30 |
| 1100 | 9,91 | 8047 | 71,30 | 63,98 |
| 1200 | 9,86 | 9035 | 72,16 | 64,63 |
| 1300 | 9,80 | 10 018 | 72,95 | 65,24 |
| 1400 | 9,74 | 10 995 | 73,67 | 65,82 |
| 1500 | 9,68 | 11 966 | 74,34 | 66,36 |
| 1600 | 9,62 | 12 931 | 74,96 | 66,88 |
| 1700 | 9,56 | 13 890 | 75,55 | 67,37 |
| 1800 | 9,50 | 14 843 | 76,09 | 67,84 |
| 1900 | 9,44 | 15 790 | 76,60 | 68,29 |
| 2000 | 9,38 | 16 730 | 77,08 | 68,72 |

Примечание. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2290$ кал/моль; $S_{298}^{\circ} = 58,20$ кал/моль × град.

Т а б л и ц а XI.29. Термодинамические функции газообразного Se_3

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|--------|----------------------------------|
| 298 | 13,52 | 0 | 75,27 | 75,27 | 1200 | 14,73 | 12 392 | 95,00 | 84,26 |
| 400 | 13,86 | 1398 | 79,30 | 75,81 | 1300 | 14,81 | 14 369 | 96,19 | 85,13 |
| 500 | 14,05 | 2794 | 82,42 | 76,83 | 1400 | 14,89 | 15 854 | 97,29 | 85,96 |
| 600 | 14,19 | 4206 | 84,99 | 77,98 | 1500 | 14,96 | 17 346 | 98,32 | 86,75 |
| 700 | 14,30 | 5630 | 87,19 | 79,14 | 1600 | 15,04 | 18 846 | 99,28 | 87,51 |
| 800 | 14,40 | 7065 | 89,10 | 80,27 | 1700 | 15,11 | 20 354 | 100,20 | 88,23 |
| 900 | 14,49 | 8509 | 90,80 | 81,35 | 1800 | 15,19 | 21 869 | 101,06 | 88,91 |
| 1000 | 14,57 | 9962 | 92,33 | 82,37 | 1900 | 15,26 | 23 391 | 101,89 | 89,58 |
| 1100 | 14,65 | 11 423 | 93,73 | 83,34 | 2000 | 15,34 | 24 921 | 102,67 | 90,21 |

П р и м е ч а н и е. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 3330$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 75,27$ кал/моль \times град

Т а б л и ц а XI.30. Термодинамические функции газообразного Se_4

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|--------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|--------|----------------------------------|
| 298 | 19,19 | 0 | 90,61 | 90,61 | 1200 | 19,82 | 17 765 | 117,96 | 103,15 |
| 400 | 19,49 | 1974 | 96,31 | 91,37 | 1300 | 19,83 | 19 747 | 119,55 | 104,35 |
| 500 | 19,62 | 3930 | 100,67 | 92,81 | 1400 | 19,84 | 21 731 | 121,02 | 105,49 |
| 600 | 19,70 | 5396 | 104,26 | 94,42 | 1500 | 19,84 | 23 715 | 122,39 | 106,57 |
| 700 | 19,74 | 7868 | 107,29 | 96,05 | 1600 | 19,85 | 25 699 | 123,67 | 107,60 |
| 800 | 19,77 | 9844 | 109,93 | 97,62 | 1700 | 19,85 | 27 684 | 124,87 | 108,58 |
| 900 | 19,79 | 11 822 | 112,26 | 99,12 | 1800 | 19,85 | 29 669 | 126,01 | 109,52 |
| 1000 | 19,80 | 13 802 | 114,35 | 100,54 | 1900 | 19,85 | 31 654 | 127,08 | 110,41 |
| 1100 | 19,82 | 15 783 | 116,24 | 101,88 | 2000 | 19,86 | 33 640 | 128,10 | 111,27 |

П р и м е ч а н и е. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4780$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 90,61$ кал/моль \times град

Т а б л и ц а XI.31. Термодинамические функции газообразного Se_6

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|--------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|--------|----------------------------------|
| 298 | 24,21 | 0 | 92,08 | 92,08 | 1200 | 25,72 | 22 924 | 127,28 | 108,18 |
| 400 | 24,92 | 2510 | 99,32 | 93,04 | 1300 | 25,74 | 25 497 | 129,34 | 109,73 |
| 500 | 25,24 | 5020 | 104,92 | 94,88 | 1400 | 25,75 | 28 072 | 131,25 | 111,20 |
| 600 | 25,41 | 7554 | 109,54 | 96,95 | 1500 | 25,76 | 30 647 | 133,03 | 112,59 |
| 700 | 25,52 | 10 101 | 113,47 | 99,03 | 1600 | 25,77 | 33 224 | 134,69 | 113,92 |
| 800 | 25,59 | 12 657 | 116,88 | 101,05 | 1700 | 25,78 | 35 802 | 136,25 | 115,19 |
| 900 | 25,64 | 15 218 | 119,90 | 102,98 | 1800 | 25,79 | 38 380 | 137,73 | 116,40 |
| 1000 | 25,67 | 17 784 | 122,60 | 104,81 | 1900 | 25,79 | 40 959 | 139,12 | 117,56 |
| 1100 | 25,70 | 20 353 | 125,05 | 106,54 | 2000 | 25,80 | 43 539 | 140,45 | 118,67 |

П р и м е ч а н и е. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 5520$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 92,08$ кал/моль \times град

Таблица XI.32. Термодинамические функции газообразного Se_6

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 30,18 | 0 | 103,61 | 103,61 | 1200 | 31,69 | 28 305 | 147,12 | 123,54 |
| 400 | 30,89 | 3119 | 112,61 | 104,81 | 1300 | 31,70 | 31 475 | 149,66 | 125,45 |
| 500 | 31,21 | 6225 | 119,54 | 107,09 | 1400 | 31,72 | 34 646 | 152,01 | 127,26 |
| 600 | 31,38 | 9356 | 125,24 | 109,65 | 1500 | 31,73 | 37 818 | 154,20 | 128,99 |
| 700 | 31,49 | 12 499 | 130,09 | 112,23 | 1600 | 31,74 | 40 991 | 156,25 | 130,63 |
| 800 | 31,56 | 15 652 | 134,30 | 114,73 | 1700 | 31,74 | 44 165 | 158,17 | 132,19 |
| 900 | 31,60 | 18 810 | 138,02 | 117,12 | 1800 | 31,75 | 47 339 | 159,99 | 133,69 |
| 1000 | 31,64 | 21 972 | 141,35 | 119,38 | 1900 | 31,76 | 50 515 | 161,70 | 135,12 |
| 1100 | 31,67 | 25 138 | 144,37 | 121,52 | 2000 | 31,76 | 53 691 | 163,33 | 136,49 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 6868$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 103,61$ кал/моль \times град

Таблица XI.33. Термодинамические функции газообразного Se_7

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 35,49 | 0 | 116,24 | 116,24 | 1200 | 37,60 | 33 530 | 167,74 | 139,80 |
| 400 | 36,48 | 3677 | 126,85 | 117,65 | 1300 | 37,62 | 37 291 | 170,75 | 142,07 |
| 500 | 36,93 | 7350 | 135,04 | 120,34 | 1400 | 37,64 | 41 053 | 173,54 | 144,22 |
| 600 | 37,17 | 11 056 | 141,80 | 123,37 | 1500 | 37,66 | 44 819 | 176,14 | 146,26 |
| 700 | 37,32 | 14 782 | 147,54 | 126,42 | 1600 | 37,67 | 48 586 | 178,57 | 148,20 |
| 800 | 37,42 | 18 519 | 152,53 | 129,38 | 1700 | 37,68 | 52 354 | 180,86 | 150,06 |
| 900 | 37,49 | 22 264 | 156,94 | 132,20 | 1800 | 37,69 | 56 122 | 183,01 | 151,83 |
| 1000 | 37,54 | 26 016 | 160,89 | 134,88 | 1900 | 37,70 | 59 892 | 185,05 | 153,53 |
| 1100 | 37,57 | 29 771 | 164,47 | 137,41 | 2000 | 37,71 | 63 663 | 186,98 | 155,15 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 7906$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 116,24$ кал/моль \times град

Таблица XI.34. Термодинамические функции газообразного Se_8

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 41,56 | 0 | 126,95 | 126,95 | 1200 | 43,57 | 38 935 | 186,82 | 154,37 |
| 400 | 42,51 | 4294 | 139,34 | 128,60 | 1300 | 43,59 | 43 394 | 190,30 | 157,00 |
| 500 | 42,93 | 8569 | 148,87 | 131,74 | 1400 | 43,61 | 47 654 | 193,45 | 159,50 |
| 600 | 43,17 | 12 875 | 156,72 | 135,27 | 1500 | 43,63 | 52 016 | 196,54 | 161,87 |
| 700 | 43,31 | 17 199 | 163,39 | 138,82 | 1600 | 43,64 | 56 379 | 199,36 | 164,12 |
| 800 | 43,40 | 21 534 | 169,18 | 142,26 | 1700 | 43,65 | 60 743 | 202,01 | 166,27 |
| 900 | 43,46 | 25 878 | 174,29 | 145,54 | 1800 | 43,66 | 65 109 | 204,50 | 168,33 |
| 1000 | 43,51 | 30 227 | 178,88 | 148,65 | 1900 | 43,67 | 69 475 | 206,86 | 170,30 |
| 1100 | 43,54 | 34 579 | 183,03 | 151,59 | 2000 | 43,67 | 73 842 | 209,10 | 172,15 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 9480$ кал/моль; $S_{298}^\circ = 126,95$ кал/моль \times град

Характеристики реакций. Энергии диссоциации D'_{298} и энтальпия образования газообразных молекул селена представлены ниже:

| Молекул: | D'_{298} | $\Delta H_f, 298$ |
|-----------------|----------------|-------------------|
| Se | — | 56 250 ± 2000 |
| Se ₂ | 79 300 ± 1000 | 33 300 ± 500 |
| Se ₃ | 126 700 | 42 100 ± 500 |
| Se ₄ | 181 200 ± 3000 | 43 800 ± 200 |
| Se ₅ | 248 250 ± 3000 | 33 000 ± 500 |
| Se ₆ | 305 200 | 32 300 ± 1500 |
| Se ₇ | 359 400 ± 3000 | 34 400 |
| Se ₈ | 415 800 ± 3000 | 37 000 ± 2000 |

Термодинамические функции газообразных молекул селена заимствовались из справочника [3] и приведены в табл. XI.27 — XI.34.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов.— М.: Наука, 1975.— 258 с.
2. Smirnov I. A. Thermal properties of rare-earth chalcogenides.— Rev. Article Phys. State Sol., 1972, 14, N 2, p. 363—404.
3. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides.— London: Butterworth, 1974.— 846 p.
4. Leary H. J., Wahlbeck P. G. The vaporization process and rate of effusion of crystalline Se₂Se₃.— High Temp. Sci., 1969, 1, N 2, p. 277—286.
5. Оболюнчик В. А., Лаукарев Г. В. Селениды и теллуриды редкоземельных металлов и актиноидов.— Киев: Наук. думка, 1966.— 162 с.
6. Оболюнчик В. А. Селениды.— М.: Металлургия, 1972.— 296 с.
7. Bergman C., Coppens P., Drowart J., Smoes S. Mass-spectrometric determination of the dissociation energies of the gaseous rare-earth monoselenides and monotelurides.— Trans. Faraday Soc., 1970, 66, N 4, p. 800—808.
8. Пауков И. Е., Носеева В. В., Ярембаш Е. И. Исследование истинной теплоемкости халькогенидов редкоземельных металлов при низких температурах: Истинная теплоемкость при низких температурах, энтропия и энтальпия La₂Se₃.— Журн. физ. химии, 1966, 40, № 10, с. 3094—3097.
9. Hariharan A. V., Eick H. A. Sublimation thermodynamics of EuSe.— J. Chem. Thermodyn., 1974, 6, N 2, p. 373—378.
10. Shu-Ichiro Nagai, Masahiro Shtnmei, Toshio Yokokawa. Heats of atomization, dissociation energies and heats of sublimation of several rare earth monochalcogenides.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1974, 36, N 8, p. 1904—1905.
11. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / А. В. Голубков, Е. В. Гончаренко, В. П. Жузе и др.— Л.: Наука, 1973.— 304 с.
12. Тихонов В. В., Голубков В. А., Смирнов И. А. Теплоемкость NdS, LaSe и LaTe.— Физика твердого тела, 1966, 8, № 12, с. 3578—3581.
13. Лысенко А. А. Масс-спектрометрическое исследование испарения и термодинамических свойств моноселенидов редкоземельных металлов цериевой подгруппы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1971.— 20 с.
14. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В., Лысенко А. А. Масс-спектрометрическое исследование испарения монохалькогенидов редкоземельных металлов.— Журн. физ. химии, 1971, 45, № 8, с. 1932—1935.
15. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения.— Киев: Наук. думка, 1971.— 168 с.
16. Reed T. B., Fahey R. E., Strauss A. J. Sealed crucible technique for thermal analyses of volatile compounds up to 2500 C: melting point of EuO, EuS, EuSe and EuTe.— J. Cryst. Growth, 1972, 15, N 3, p. 174—178.
17. Чижиков Л. М., Счастливым В. П. Селен и селениды.— М.: Наука, 1964.— 132 с.
18. Ковалевская Е. И., Сидоренко А. Я., Лысенко А. А., Фесенко В. В. Термодинамические функции газообразных моноселенидов цериевой подгруппы.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 5, с. 1340—1341.
19. Филюгенов А. Д., Семенович С. А. Стандартные энтропии редкоземельных металлов и их халькогенидов.— В кн.: Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов. Минск: Наука и техника, 1973, с. 238—247.

20. *Ногтева В. В., Пауков И. Е., Ярембаш Е. И.* Истинная теплоемкость Nd_2Se_3 в интервале температур 12,1—229 К, энтропия и энтальпия при стандартных условиях.— Журн. физ. химии, 1968, 42, № 1, с. 232—235.
21. *Феночка Б. В., Гордиенко С. П.* Зависимость прочности химической связи в монокалькогенидах лантаноидов от вероятности локализации электронов элементов VI группы в s^2p^6 конфигурацию.— В кн.: Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев: Наук. думка, 1977, с. 67—70.
22. *Голубков А. В., Тихонов В. В.* Влияние мультиплетной структуры Sm^{2+} на теплоемкость монокалькогенидов самария.— Физика твердого тела, 1967, 9, № 3, с. 954—956.
23. *Busch G., Junod P., Morris R. G., Muheim J., Stutius W.* Low temperature specific heat measurements of EuSe and EuTe .— Phys. Lett., 1964, 11, N 1, p. 9—10.
24. *White H. W., McCollum D. C., Callaway J.* Low temperature specific heat of EuSe .— Phys.— Lett. A, 1967, 25, N 5, p. 388—390.
25. *Азизов Т. Х., Аббасов А. С., Мустафаев Ф. М., Алиев И. Я.* Определение энтальпии образования Ce_2Te_3 , Dy_2S_3 , Dy_2Se_3 , Dy_2Te_3 , Yb_2S_3 , Yb_2Se_3 .— В кн.: Седьмая Всесоюз. конф. по калориметрии: (Расшир. тез. докл.).— Черноголовка, 1977, с. 30—32.
26. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al.*— Ohio: Amer. soc. metals, 1973.— 610 p.
27. *Berkowitz J., Chupka A.* Equilibrium composition of selenium vapor: The thermodynamics of the vaporization of HgSe , CdSe , SrSe .— J. Chem. Phys., 1966, 45, N 11, p. 4289—4302.
28. *Энергии взрыва химических связей: Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев.*— М.: Наука, 1974.— 351 с.
29. *Stull D. R., Sinke G. C.* Thermodynamic properties of the elements.— Washington: Amer. chem. soc., 1956.— 234 p.
30. *McMasters O. D.* High-temperature enthalpies and standard Gibbs free energies of formation of the europium chalcogenides EuO , EuS , EuSe , EuTe .— J. Chem. Thermodyn., 1974, 6, N 5, p. 845—857.
31. *Эфендиев Г. Х., Карасев З. Ш.* Синтез и исследование сульфидо- и селеногаметов редкоземельных элементов.— В кн.: Халькогениды. Киев: Наук. думка, 1967, с. 133—140.
32. *Свойства элементов; в 2-х т. / Г. В. Самсонов.*— М.: Металлургия, 1976.— Т. 1. 600 с.

Среди теллуридов редкоземельных металлов, скандия и иттрия обнаружены соединения типа LnTe , Ln_3Te_4 , Ln_2Te_3 , Ln_4Te_7 , LnTe_2 , Ln_3Te_7 , Ln_2Te_5 , $\text{Ln}_4\text{Te}_{11}$, LnTe_3 .

Для этих теллуридов известны способы синтеза и кристаллохимические данные, подробное описание и диаграммы состояния которых приведены в обзоре [1]. Термодинамические свойства этих соединений исследованы неполно и в большинстве случаев оценены сравнительными способами.

В настоящем разделе кристаллохимические данные приведены только для соединений с известными термодинамическими свойствами.

ТЕЛЛУРИДЫ СКАНДИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид скандия (ScTe). Молекулярный вес 172,556.

Структура. Монотеллурид скандия имеет гексагональную структуру типа NiAs с параметрами $a = 4,130$ и $c = 6,749 \text{ \AA}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия монотеллурида скандия $S_{298}^\circ = 18,2 \pm 3,0$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого монотеллурида скандия $\Delta H_{f,293}^\circ = -72000 \pm 15\,000$ кал/моль оценена в работе [2].

Теллурид скандия (Sc_2Te_3). Молекулярный вес 472,712.

Структура. Полуторный теллурид скандия имеет кубическую структуру типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 5,817 \pm 0,005 \text{ \AA}$) [1].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого полуторного теллурида скандия $S_{298}^\circ = 43,5 \pm 5$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида скандия $\Delta H_{f,298}^\circ = -170\,000 \pm 30\,000$ кал/моль оценена в работе [2] при сравнении с другими подобными халькогенидами.

Идеальный газ

Монотеллурид скандия (ScTe). Молекулярный вес 172,556.

Теплоемкость газообразного монотеллурида скандия, по оценке [2], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,925 + 0,0089 \cdot 10^{-3}T - 0,343 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \\ \text{а } C_{p,298} = 8,54 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ оценены от 298 до 2000 К, а $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2305$ кал/моль [2].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного монотеллурида скандия $S_{298}^\circ = 61,4 \pm 2,0$ кал/моль · град и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К рассчитаны в работе [2] на основании оценочных значений молекулярных постоянных.

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного монотеллурида скандия, по данным [3], $D_0^\circ = 70\,400 \pm 1500$ кал/моль. Значение $D_{298}^\circ = 71\,400 \pm 1500$ кал/моль рассчитано в работе [2]. Энтальпия образования газообразного монотеллурида скандия, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 70\,200 \pm 4000$ кал/моль [2].

Термодинамические функции (таб. XII.1). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида скандия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ИТТРИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид иттрия (YTe). Молекулярный вес 216,505.

Структура. Монотеллурид иттрия имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 6,080$ Å) [1].

Энтропия. Стандартная энтропия твердого монотеллурида иттрия $S_{298}^\circ = 20,7 \pm 3,0$ кал/моль · град оценена в работе [2] сравнительным методом.

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого монотеллурида иттрия $\Delta H_{f,298}^\circ = -72\,000 \pm 15\,000$ кал/моль оценена при сравнении с подобными соединениями [2].

Теллурид иттрия (Y₂Te₃). Молекулярный вес 560,610.

Структура. Полуторный теллурид иттрия имеет ромбическую структуру типа Sc₂S₃ с параметрами: $a = 12,228$; $b = 8,645$ и $c = 25,935$ Å [1] $T_m = 2096 \pm 25$ К [4].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного теллурида иттрия $S_{298}^\circ = 48,0 \pm 6,0$ кал/моль град оценена в работе [2] сравнительным методом.

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида иттрия $\Delta H_{f,298}^\circ = -190\,000 \pm 30\,000$ кал/моль оценена при сравнении с энтальпией образования La₂Te₃ [2].

Идеальный газ

Монотеллурид иттрия (YTe). Молекулярный вес 216,505.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида иттрия по оценке [2], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,931 + 0,0058 \cdot 10^{-3}T - 0,278 \cdot 10^{-6}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,62$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ оценены от 298 до 2000 К, а $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2334$ кал/моль [2].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного монотеллурида иттрия $S_{298}^{\circ} = 63,23 \pm 2,0$ кал/моль · град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ до 2000 К оценены сравнительным методом [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации монотеллурида иттрия $D_{298}^{\circ} = 83\,000 \pm 5000$ кал/моль оценена при сравнении с другими халькогенидами редкоземельных элементов [2].

Энтальпия образования, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 70\,000 \pm 5000$ кал/моль [2].

Термодинамические функции (табл. XII.2). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида иттрия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ЛАНТАНА

Конденсированное состояние

Монотеллурид лантана (LaTe). Молекулярный вес 266,510.

Структура. Монотеллурид лантана кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl ($a = 6,422$ Å) и плавится конгруэнтно при 2023 ± 50 К [1].

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость монотеллурида лантана в интервале 90—400 К измерена в работе [5], при этом $C_{p,298} = 11,93 \pm 0,10$ кал/моль · град. При использовании этих данных в работе [2] оценено уравнение температурной зависимости теплоемкости LaTe от 298 до 2000 К:

$$C_p = 11,50 + 1,47 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2860 \pm 100$ кал/моль рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости [5]. Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 21,1 \pm 1,0$ кал/моль · град рассчитана в работе [5]. Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К определены в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования монотеллурида лантана оценена в работе [2] при сравнении с другими халькогенидами редкоземельных металлов — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -72000 \pm 10\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. XII.3). Значения термодинамических функций твердого монотеллурида лантана заимствованы из справочника [2].

Теллурид лантана (La₃Te₄). Молекулярный вес 927,130.

Структура. Теллурид лантана La₃Te₄ имеет кубическую структуру типа Th₃P₄. Гомогенная область твердого раствора выщигания La_{3-x}Te₄ ($0 \leq x \leq 0,33$) существует в интервале концентраций 57,2 — 60,0 ат. % Te. Период кристаллической решетки $a = 9,621 - 9,634$ Å. При 1788 ± 50 К La₃Te₄ разлагается по перитектической реакции [1].

Теплоемкость. Теплоемкость La₃Te₄ измерена в температурном интервале 12—273 К [6] — $C_{p,273} = 42,12$ кал/моль · град и в интервале 80—400 К [7]. В последней работе результаты представлены в виде графика, откуда $C_{p,298} = 43,8$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значение $H_{273}^{\circ} - H_0^{\circ} = 8953$ кал/моль определено из данных по измерению теплоемкости [6].

Энтропия. Энтропия $S_{273}^{\circ} = 73,982$ кал/моль · град рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости [6]. В этой же работе рассчитана величина $G_{273}^{\circ} = 11\,256$ кал/моль.

Теллурид лантана (La_2Te_3). Молекулярный вес 660,620.

Структура. Полупроводниковый теллурид лантана имеет кубическую решетку типа Th_3P_4 ($a = 9,6185$ Å) [1] и плавится при 1760 К [2].

Теплоемкость. Теплоемкость полупроводникового теллурида лантана измерена в интервале 12—273 К [6] и 12,8 — 293 К [8].

$C_{p,298} = 31,58 \pm 0,05$ кал/моль · град [8]. При использовании этого значения в работе [2] оценена температурная зависимость теплоемкости в интервале 298—1700 К:

$$C_p = 30,63 + 3,20 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 7187 \pm 10$ кал/моль рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости [8], а значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 1700 К определены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 55,37 \pm 0,08$ кал/моль × град рассчитана в работе [8] из данных по низкотемпературной теплоемкости, а значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ оценены в работе [2]. Результаты оценки стандартной энтропии [9] в пределах погрешности согласуются с экспериментальными значениями.

Состав пара. Исследование диссоциации полупроводникового теллурида лантана при использовании метода «точки росы» проведено в работе [10]. На основании изучения состава конденсата сделан вывод, что пар над твердым полупроводниковым теллуридом лантана состоит из молекул LaTe и Te_2 . Парциальное давление пара теллурида в интервале 1085—1383 К описывается уравнением

$$\lg P = -(13,86 \pm 0,63) \cdot 10^3/T + (13,95 \pm 0,51).$$

Характеристики реакций. На основании измерения парциального давления пара определена энтальпия испарения теллура из $\text{La}_2\text{Te}_3 - \Delta H_{1234}^{\circ} = 63\,400 \pm 2900$ кал/моль.

Энтальпия образования твердого полупроводникового теллурида лантана $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -187\,500 \pm 6100$ кал/моль определена калориметрическим методом в работе [11].

Термодинамические функции. (табл. XII.4). Значения термодинамических функций твердого полупроводникового теллурида лантана заимствованы из справочника [2].

Теллурид лантана (La_2Te_5). Молекулярный вес 915,820.

Структура. Теллурид лантана La_2Te_5 имеет ромбическую структуру типа Nd_2Te_5 ($a = 4,397$; $c = 25,9$ Å).

Твердый раствор на основе La_2Te_5 существует в интервале 70,9 — 71,4 ат. % Те. При 1088 К La_2Te_5 претерпевает перитектическое превращение [1].

Характеристики реакций. Методом ЭДС измерены основные термодинамические параметры образования фазы La_2Te_5 при 680 К: свободная энергия Гиббса $\Delta G_f^{\circ} = -218\,400 \pm 70$ кал/моль; энтальпия $\Delta H_f^{\circ} = -226\,100 \pm 1050$ кал/моль и энтропия $\Delta S_f^{\circ} = -11,34 \pm 1,40$ кал/моль · град [12].

Теллурид лантана (LaTe_3). Молекулярный вес 521,710.

Структура. Теллурид лантана имеет тетрагональную структуру ($a = 4,404$; $c = 25,8$ Å). При 738 К LaTe_3 разлагается по перитектической реакции [1].

Характеристики реакций. Методом ЭДС измерены основные термодинамические параметры образования фазы LaTe_3 при 680 К: свободная энергия Гиббса $\Delta G_f^\circ = -109\,200 \pm 40$ кал/моль; энтальпия $\Delta H_f^\circ = -113\,040 \pm \pm 640$ кал/моль и энтропия $\Delta S_f^\circ = -5,68 \pm 0,88$ кал/моль · град [12].

Идеальный газ

Монотеллурид лантана (LaTe). Молекулярный вес 266,510.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида лантана, по оценке [2], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,933 + 0,0047 \cdot 10^{-3}T - 0,254 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,65$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ оценены от 298 до 2000 К, а $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2346$ кал/моль [2].

Энтропия. Стандартная энтропия газообразного монотеллурида лантана $S_{298}^\circ = 64,72 \pm 2,0$ кал/моль · град и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации монотеллурида лантана определена в работе [3] на основании данных по исследованию обменных реакций в газовой фазе $D_0^\circ = 90\,300 \pm 3500$ кал/моль ($D_{298}^\circ = 91\,300$ кал/моль [2]).

Энтальпия образования газообразного монотеллурида лантана, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 61\,600 \pm 3500$ кал/моль [2], что удовлетворительно согласуется с данными [13]. $\Delta G_{f,298}^\circ = 47\,000$ кал/моль [13].

Оцененное значение энергии диссоциации [14] в пределах 10% согласуется с экспериментальными данными.

Термодинамические функции (табл. XII.5). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида лантана заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ЦЕРИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид церия (CeTe). Молекулярный вес 267,720.

Структура. Монотеллурид церия имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 6,342$ Å) и плавится конгруэнтно при 2100 ± 50 К [1, 2, 15].

Энтропия. Стандартная энтропия монотеллурида церия $S_{298}^\circ = 23,4 \pm \pm 2,0$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого монотеллурида оценена в работе [2]:

$$\Delta H_{f,298}^\circ = -72\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}.$$

Теллурид церия (Ce_3Te_4). Молекулярный вес 930, 760.

Структура. Теллурид церия Ce_3Te_4 имеет кубическую структуру типа Th_3P_4 . Он имеет область гомогенности $Ce_{3-x}Te_4$ ($0 \leq x \leq 0,33$). Период решетки $a = 9,539-9,542$ Å. При 1823 ± 50 К Ce_3Te_4 разлагается по перитетической реакции [1].

Теплоемкость. Теплоемкость Ce_3Te_4 измерена в температурном интервале 80—400 К [7]. Результаты измерений представлены в виде графика, откуда $C_{p,298} = 51,3 \pm 0,5$ кал/моль · град. Это приблизительно на 7,5 кал/моль · град выше, чем теплоемкость La_3Te_4 , определенная в этой работе, что связано с термическим возбуждением 4f-электронов на более высокие энергетические уровни. Определен энергетический зазор между основным и ближайшим возбужденным состоянием 4f-электронов, который для Ce_3Te_4 составляет 500 ± 40 К.

Энтальпия. На основании данных по теплоемкости [7] рассчитана величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 11\,300 \pm 120$ кал/моль [39].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 86 \pm 6$ кал/моль · град рассчитана в справочнике [39] при использовании данных [7].

Теллурид церия (Ce_2Te_3). Молекулярный вес 663,040.

Структура. Полуторный теллурид церия имеет кубическую решетку типа Th_3P_4 ($a = 9,530$ Å); при 1833 К плавится с разложением [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 57,0 \pm 5,0$ кал/моль · град оценена в работе [2], что в пределах погрешности согласуется с оценкой [9].

Характеристики реакций. Методом прямого синтеза в калориметрической бомбе определены энтальпия, свободная энергия и энтропия образования и атомизации полуторного теллурида церия:

$$\Delta H_{f,298}^\circ = -196\,700 \pm 6900 \text{ и } \Delta G_{f,298}^\circ = -191\,400 \text{ кал/моль;}$$

$$\Delta S_{f,298}^\circ = 12,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град; } \Delta H_{at,298}^\circ = 547\,700 \text{ и}$$

$$\Delta G_{at,298}^\circ = 478\,300 \text{ кал/моль; } \Delta S_{at,298}^\circ = 230,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град [16].}$$

Идеальный газ

Монотеллурид церия ($CeTe$). Молекулярный вес 267,720.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида церия, по оценке [2], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,932 + 0,0058 \cdot 10^{-3}T - 0,271 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град;}$$

а $C_{p,298} = 8,63$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ оценены от 298 до 2000 К, а $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2337$ кал/моль [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 66,58$ кал/моль · град и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного монотеллурида церия оценена в работах [3, 14] и в среднем $D_{298}^\circ = 98\,000 \pm 5000$ кал/моль. Энтальпия образования газообразного монотеллурида церия, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 64200$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. XII.6). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида церия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ПРАЗЕОДИМА

Конденсированное состояние

Монотеллурид празеодима (PrTe). Молекулярный вес 268,507.

Структура. Монотеллурид празеодима имеет кристаллическую структуру типа NaCl ($a = 6,307 \text{ \AA}$) и плавится при $2223 \pm 50 \text{ K}$ [1, 2, 15].

Теплоемкость. В работе [15] приведены сведения об измерениях низко-температурной теплоемкости монотеллурида празеодима в интервале 1,5—13 K, из которых определена величина энергетического зазора между основным и первым расщепленным уровнем 4f-электронов — $75 \pm 5 \text{ K}$.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 23,3 \pm 3,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого монотеллурида празеодима $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -72\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$ оценена сравнительным методом [2].

Теллурид празеодима (Pr₃Te₄). Молекулярный вес 933,721.

Структура. Теллурид празеодима Pr₂Te₃ имеет кубическую структуру типа Th₃P₄. Фаза Pr_{3-x}Te₄ представляет собой твердый раствор вычитания с областью гомогенности от 57,2 до 60 ат. % Te, причем граничный состав при $x = 0,33$ подходит к 60 ат. % Te (Pr₂Te₃), но не смыкается с этим стехиометрическим составом. Период кристаллической решетки $a = 9,482 - 9,487 \text{ \AA}$. При $1850 \pm 25 \text{ K}$ распадается по перитектической реакции [1].

Теплоемкость. Теплоемкость Pr₂Te₃ измерена в температурном интервале 80—400 K [7]. Результаты представлены в виде графика, откуда $C_{p,298} = 52,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Установлено, что подобно теллуриду церия Pr₃Te₄ имеет существенный вклад за счет возбуждения 4f-электронов из основного на более высокие энергетические уровни (вклад по Шоттки) — порядка 8,5 кал/моль · град при 298 K. Определен энергетический зазор между основным и ближайшим возбужденным уровнем — $400 \pm 30 \text{ K}$.

Энтальпия. В справочнике [39] рассчитана величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 10\,800 \pm 100 \text{ кал/моль}$.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 91,5 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ рассчитана в работе [39] при использовании данных по теплоемкости.

Теллурид празеодима (Pr₂Te₃). Молекулярный вес 664,614.

Структура. Полуторный теллурид празеодима имеет кубическую структуру типа Th₃P₄ ($a = 9,481 \text{ \AA}$) и при $1710 \pm 20 \text{ K}$ разлагается по перитектической реакции [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 63,0 \pm 3,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2], что согласуется с оценкой [9].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида празеодима $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -190\,000 \pm 20\,000 \text{ кал/моль}$ оценена по аналогии с другими халькогенидами редкоземельных металлов.

Идеальный газ

Монотеллурид празеодима (PrTe). Молекулярный вес 268,507.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида празеодима, по оценке [2], от 298 до 2000 K описывается уравнением

$$C_D = 8,934 + 0,0044 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ как/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,66 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ оценены от 298 до 200 К, а $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2353$ кал/моль [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 67,31 \pm 2,0$ кал/моль · град и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Оценка энергии диссоциации газообразного монотеллурида празеодима проведена в работах [3, 14] и в среднем $D_{298}^\circ = 87\,000 \pm 10\,000$ кал/моль.

Энтальпия образования газообразного монотеллурида празеодима, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 52\,700$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. XII.7). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида празеодима заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ НЕОДИМА

Конденсированное состояние

Монотеллурид неодима (NdTe). Молекулярный вес 271,840.

Структура. Монотеллурид неодима имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 6,262$ Å). Значения температуры плавления приведены в работах [1, 2, 15] и в среднем $T_m = 2220 \pm 100$ К.

Теплоемкость. Измерения низкотемпературной теплоемкости монотеллурида неодима позволили установить наличие максимума при 10,2 К [17]. Теплоемкость NdTe в интервале 298—2000 К, по оценке [2], описывается уравнением

$$C_p = 11,56 + 1,46 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 12,0$ кал/моль · град.

Энтальпия. Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия монотеллурида неодима $S_{298}^\circ = 23,3 \pm 2,0$ кал/моль град и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены при сравнении с моносльфидом неодима [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого монотеллурида неодима оценена в работе [2] при сравнении с другими халькогенидами редкоземельных металлов — $\Delta H_{f,298}^\circ = -72\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. XII.8). Значения термодинамических функций твердого монотеллурида неодима заимствованы из справочника [2].

Теллурид неодима (Nd₃Te₄). Молекулярный вес 943,120.

Структура. Теллурид неодима Nd₃Te₄ имеет кубическую структуру типа Th₃P₄. Область гомогенности фазы находится в интервале составов 57,2—60 ат. % Te, однако не доходит до стехиометрического состава Nd₂Te₃. Период решетки $a = 9,430 - 9,434$ Å. При 1933 ± 25 К Nd₃Te₄ распадается по перитектической реакции [1].

Теплоемкость. Теплоемкость Nd₃Te₄ измерена в температурном интервале 80—400 К [7]. Результаты измерений представлены в виде графика, откуда $C_{p,298} = 43,5$ кал/моль · град. В области температур 80—450 К теплоемкость Nd₃Te₄ превышает теплоемкость La₃Te₄, измеренную в этой же работе, на 2—4 кал/моль · град, что объясняется наличием вклада по Шоттки.

Теллурид неодима (Nd_2Te_3). Молекулярный вес 671,280.

Структура. Полупрозрачный теллурид неодима имеет две полиморфные модификации: $\gamma\text{-Nd}_2\text{Te}_3$ с кубической структурой типа Th_3P_4 ($a = 9,424 \text{ \AA}$ и $\eta\text{-Nd}_2\text{Te}_3$ с ромбической структурой типа Sb_2S_3 ($a = 11,93$; $b = 12,16$; $c = 4,34 \text{ \AA}$); $T_{tr} (\gamma - \eta) = 1303 \pm 10 \text{ K}$ [1]. Согласно приведенной в [1] диаграмме состояния полупрозрачный теллурид неодима разлагается по перитектической реакции при $1750 \pm 50 \text{ K}$.

Теплоемкость. Теплоемкость полупрозрачного теллурида неодима измерена в интервале 12—300 K [18], при этом $C_{p,298} = 31,73 \pm 0,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. При использовании этого значения в работе [2] оценена температурная зависимость теплоемкости в интервале 298—1600 K:

$$C_p = 30,73 + 3,34 \times 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 7507 \pm 18 \text{ кал/моль}$ рассчитана из данных по низкотемпературной теплоемкости [18], а значение $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 1600 K — в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия полупрозрачного теллурида неодима $S_{298}^\circ = 60,56 \pm 0,18 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ рассчитана в работе [18], а значение $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 1600 K — в работе [2]. Результаты оценки стандартной энтропии [9] в пределах погрешностей согласуются с экспериментальным значением.

Характеристики реакций. Энтальпия образования Nd_2Te_3 $\Delta H_{f,298}^\circ = -190\,000 \pm 20\,000 \text{ кал/моль}$ оценена в работе [2].

Термодинамические функции (табл. XII.9). Значения термодинамических функций твердого полупрозрачного теллурида неодима взяты из [2].

Идеальный газ

Монотеллурид неодима (NdTe). Молекулярный вес 271,840.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида неодима в интервале 298—2000 K оценена в работе [2]:

$$C_p = 8,935 + 0,0045 \cdot 10^{-3} T - 0,24 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град,}$$

а $C_{p,298} = 8,66 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

• *Энтальпия.* Значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ оценены от 298 до 2000 K, а $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2353 \text{ кал/моль}$ [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 67,90 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 K оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного монотеллурида неодима определена из данных по исследованию обменных реакций в газовой фазе в интервале 1866—2214 K [3] — $D_0^\circ = 72\,000 \pm \pm 5000 \text{ кал/моль}$ ($D_{298}^\circ = 73\,000 \text{ кал/моль}$ [2]).

Энтальпия образования газообразного монотеллурида неодима, рассчитанная на основании этой величины в работе [2], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 57\,000 \text{ кал/моль}$.

Оцененное значение энергии диссоциации [14] на 20% выше экспериментального.

Термодинамические функции (табл. XII.10). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида неодима заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ПРОМЕТИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид прометия (PmTe). Молекулярный вес 272,600.

Энтропия твердого монотеллурида прометия при 298 К оценена в работе [2] — $S_{298}^{\circ} = 23,2 \pm 3,0$ кал/моль · град.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена сравнительным способом — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -72\,000 \pm 15\,000$ кал/моль [2].

Теллурид прометия (Pm₂Te₃). Молекулярный вес 672,800.

Энтропия полуторного теллурида прометия оценена сравнительным способом в работе [2] — $S_{298}^{\circ} = 58,0 \pm 5$ кал/моль · град, что в пределах погрешности согласуется с оценкой [9] — $S_{298}^{\circ} = 61,2 \pm 2,0$ кал/моль × град.

Характеристики реакций. Стандартная энтальпия образования оценена при сравнении с аналогичными соединениями — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -190\,000 \pm 30\,000$ кал/моль [2].

Идеальный газ

Монотеллурид прометия (PmTe). Молекулярный вес 272,600.

Характеристики реакций. На основании величины энергии диссоциации газообразного монотеллурида прометия $D_0^{\circ} = 60\,000 \pm 15\,000$ кал/моль, оцененной в работе [3], рассчитана энтальпия образования — $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 65\,000 \pm 16\,000$ кал/моль [39].

ТЕЛЛУРИДЫ САМАРИЯ

Конденсированное состояние

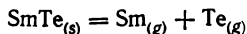
Монотеллурид самария (SmTe). Молекулярный вес 277,950.

Структура. Монотеллурид самария имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 6,593$ Å) и плавится при 2133 ± 50 К. Предполагается существование дефектного твердого раствора на основе SmTe в интервале 46—50 ат. % Te [1].

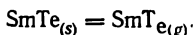
Энтропия. Стандартная энтропия монотеллурида самария $S_{298}^{\circ} = 23,3 \pm 2,0$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Состав пар. На основании масс-спектрометрических исследований испарения монотеллурида самария установлено наличие в парах атомов самария, теллура, а также молекул монотеллурида [19].

Характеристики реакций. По данным работы [19], испарение монотеллурида самария происходит в соответствии с реакциями атомизации



и сублимации



Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,0}^{\circ} = 189\,000 \pm 4\,300$ кал/моль, а сублимации $\Delta H_{sub,0}^{\circ} = 125\,000 \pm 6\,500$ кал/моль. Энтальпия образования твер-

дого монотеллурида самария, рассчитанная из данных по исследованию испарения, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -88\,900$ кал/моль.

Теллурид самария (Sm_2Te_3). Молекулярный вес 683,500.

Структура. Полуторный теллурид самария существует в двух полиморфных модификациях — низкотемпературная $\eta\text{-Sm}_2\text{Te}_3$ с ромбической структурой типа Sb_2S_3 ($a = 12,06$; $b = 11,86$; $c = 4,34$ Å) и высокотемпературная $\gamma\text{-Sm}_2\text{Te}_3$ с кубической структурой типа Th_3P_4 ($a = 9,480$ Å); $T_{tr}(\eta - \gamma) = 913$ К. Полуторный теллурид самария плавится при 1773 ± 50 К [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298} = 63,5 \pm 5,0$ кал/моль · град оценена в работе [2], что в пределах погрешности согласуется с оценкой [9].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида самария, по оценке [2], составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -190\,000 \pm 20\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Монотеллурид самария (SmTe). Молекулярный вес 277,950.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида самария в интервале 298—2000 К оценена в работе [2].

$$C_p = 8,934 + 0,0045 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^6 T^{-1} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

а $C_{p,298} = 8,670$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2353$ кал/моль и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ в интервале 298—2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 68,59$ кал/моль · град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного монотеллурида самария рассчитана из данных по исследованию испарения [19] — $D_0^{\circ} = 64\,200$ кал/моль ($D_{298}^{\circ} = 65\,300$ кал/моль). Энтальпия образования газообразного монотеллурида самария, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 34\,800$ кал/моль.

Средняя величина энергии диссоциации SmTe , рассчитанная из значений, оцененных в работах [3, 14], полностью совпадает с результатом эксперимента.

Термодинамические функции (табл. XII.11). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида самария заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ЕВРОПИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид европия (EuTe). Молекулярный вес 279,560.

Структура. Монотеллурид европия имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 6,585$ Å). Значение $T_m = 1798$ К приведено в работе [1]. В то же время в работах [20, 21] для EuTe приводится значительно более высокое значение температуры плавления — порядка 2500 К.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость EuTe измерена в интервале 1,3—20 К [22] и 0,5—20 К [23]. В результате этого найдена температура магнитного упорядочения — $9,73 \pm 0,10$ К.

Значения теплоемкости монотеллурида европия от 298 до 1700 К рассчитаны из данных по измерению высокотемпературной энтальпии этого соединения [37], при этом $C_{p,298}^{\circ} = 12,47$ кал/моль · град.

Энтальпия. Высокотемпературная энтальпия монотеллурида европия измерена методом смешения в интервале 424—1728 К [37]. Уравнение температурной зависимости энтальпии выведено в этой работе для интервала 800—1728 К:

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 11,3421T + 1,0778 \cdot 10^{-3}T^2 - 3462,841 \text{ кал/моль}$$

Энтропия. Стандартная энтропия монотеллурида европия рассчитана в работе [37] при сравнении с энтропией моносulfида европия — $S_{298}^{\circ} = 27,17$ кал/моль · град.

Эта величина на 4 кал/моль град выше, чем оцененная в работе [2]

Состав пара. На основании масс-спектрометрических исследований испарения монотеллурида европия установлено, что пар над ним состоит из атомов европия, теллура и молекул монотеллурида [19].

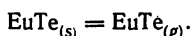
Уравнение температурной зависимости давления пара европия над монотеллуридом европия в интервале 1323—1623 К получено в работе [38] при исследовании испарения этого соединения по методу Ленгмюра:

$$\lg P = -2,08 \cdot 10^4/T + 6,7.$$

Характеристики реакций. По данным работы [19], испарение монотеллурида европия идет по реакции атомизации



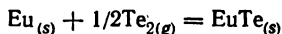
и сублимации



Энтальпия атомизации $\Delta H_{at,298}^{\circ} = 185\,900 \pm 4500$ кал/моль [19] в пределах погрешности согласуется с величиной, приведенной в работе [37], — 182 000 кал/моль. Энтальпия сублимации монотеллурида европия $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 126\,800 \pm 6500$ кал/моль [19].

Значения энтальпии, энтропии и свободной энергии образования твердого монотеллурида европия приведены в работе [37]. — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -93\,200 \pm 800$ кал/моль (это полностью совпадает со значением, рассчитанным из данных работы [19]), $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -3,26 \pm 1,2$ кал/моль · град $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -92\,200 \pm 1200$ кал/моль.

Энтальпия реакции



приведена в работе [37] и составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = -113\,300$ кал.

Величина энтальпии реакции испарения, рассчитанная в работе [38] из данных по давлению пара европия над монотеллуридом, составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = 197\,000$ кал/моль, что удовлетворительно согласуется с величиной энтальпии атомизации [19]. Энтропия реакции испарения, определенная в работе [38], $\Delta S_{298}^{\circ} = 68$ кал/моль · град.

Термодинамические функции (табл. XII.12). Значения термодинамических функций твердого монотеллурида европия заимствованы из работы [37].

Идеальный газ

Монотеллурид европия (EuTe). Молекулярный вес 279,560.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида европия в интервале 298—2000 К оценена в работе [2]:

$$C_p = 8,937 + 0,026 \cdot 10^{-3}T - 0,196 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,72 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2379 \text{ кал/моль}$ и значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 69,48 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ в интервале 298—2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Значения энергии диссоциации газообразного теллурида европия, полученные из данных по исследованию реакций в газовой фазе [3] и данных по исследованию испарения [19], удовлетворительно согласуются между собой и в среднем $D_0^\circ = 57\,850 \pm 3500 \text{ кал/моль}$ ($D_{298}^\circ = 58\,900 \text{ кал/моль}$).

Энтальпия образования газообразного монотеллурида европия, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 33\,800 \text{ кал/моль}$. Оцененное значение энергии диссоциации монотеллурида европия [14] на 15% превышает экспериментальное.

Термодинамические функции (табл. XII.13). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида европия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ГАДОЛИНИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид гадолия (CdTe). Молекулярный вес 284,850.

Структура. Монотеллурид гадолия имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 6,139 \text{ \AA}$). $T_m = 2140 \pm 50 \text{ К}$ [1, 2, 15].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 23,2 \pm 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования монотеллурида гадолия, по оценке [2], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -75000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$.

Теллурид гадолия (Gd₂Te₃). Молекулярный вес 697,300.

Структура. Полуторный теллурид гадолия имеет ромбическую структуру типа Sb₂S₃ ($a = 12,06$; $b = 11,83$; $c = 4,28 \text{ \AA}$) и разлагается при температуре $1500 \pm 50 \text{ К}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 59,5 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ рассчитана в работе [9], что в пределах погрешности согласуется с оценкой [2].

Характеристики реакций. Значение энтальпии образования твердого полуторного теллурида гадолия приведено в обзорной работе [24] — $\Delta H_{f,298}^\circ = -221\,400 \pm 5300 \text{ кал/моль}$.

Идеальный газ

Монотеллурид гадолиния (GdTe). Молекулярный вес 284,850.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида гадолиния, по оценке [2], в интервале 298—2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,394 + 0,0042 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^6 T^2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,66 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2353 \text{ кал/моль}$ и значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 67,89 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации монотеллурида гадолиния определена из данных по масс-спектрометрическому исследованию обменных реакций в газовой фазе [3] и составляет $D_{298}^\circ = 80\,600 \pm \pm 4000 \text{ кал/моль}$.

Энтальпия образования газообразного монотеллурида гадолиния, рассчитанная на основании этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = 65\,700 \text{ кал/моль}$.

Оцененное значение энергии диссоциации [14] в пределах 10% согласуется с экспериментальным.

Термодинамические функции (табл. XII.14). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида гадолиния заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид тербия (TbTe). Молекулярный вес 286,524.

Структура. Монотеллурид тербия имеет кристаллическую структуру типа NaCl ($a = 6,902 \text{ \AA}$) [1] и плавится при температуре выше 1573 К [25]. По оценке [15], $\Gamma_m = 1858 \text{ К}$.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 23,2 \pm 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования монотеллурида тербия, по оценке [2], составляет $\Delta H_{f,298}^\circ = -75\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$.

Теллурид тербия (Tb₂Te₃). Молекулярный вес 700,648.

Структура. Полуторный теллурид тербия имеет ромбическую структуру типа Sc₂S₃ с периодами решетки $a = 12,276$; $b = 8,679$; $c = 25,037 \text{ \AA}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^\circ = 63,0 \pm 5,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида тербия оценена в работе [2] — $\Delta H_{f,298}^\circ = -190\,000 \pm \pm 30\,000 \text{ кал/моль}$.

Идеальный газ

Монотеллурид тербия (TbTe). Молекулярный вес 286,524.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида тербия оценена [2] и в интервале 298 — 2000 К описывается уравнением

$$C_p = 8,934 + 0,0042 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,66 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2353 \text{ кал/моль}$ и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 68,42 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ в интервале 298—2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Оценка значений энергии диссоциации монотеллурида тербия проведена в работах [3, 14] и в среднем $D_{298}^{\circ} = 87\,000 \pm 9\,000 \text{ кал/моль}$. Энтальпия образования газообразного монотеллурида тербия, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 56\,600 \text{ кал/моль}$.

Термодинамические функции (табл. XII.15). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида тербия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ДИСПРОЗИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид диспрозия (DyTe). Молекулярный вес 290,100.

Структура. Монотеллурид диспрозия имеет кристаллическую структуру типа NaCl ($a = 6,077 \text{ \AA}$) [1] и плавится конгруэнтно при 2123 К [26].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 23,2 \pm 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого монотеллурида диспрозия оценена в работе [2] и составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -75\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$.

Теллурид диспрозия (Dy₂Te₃). Молекулярный вес 707,800.

Структура. Полуторный теллурид диспрозия имеет ромбическую структуру типа Sc₂S₃ с параметрами решетки $a = 12,216$; $b = 8,637$; $c = 25,94 \text{ \AA}$. Область гомогенности фазы Dy_{3-x}Te₄ расположена между соединениями Dy₃Te₄ и Dy₂Te₃ [1]. Температура плавления Dy₂Te₃ $T_m = 1783 \text{ К}$ [26].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 62,0 \pm 5,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Методом прямого синтеза в калориметрической бомбе определены энтальпия, свободная энергия и энтропия образования и атомизации полуторному теллурида диспрозия:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -195\,700 \pm 7\,200 \text{ и } \Delta G_{f,298}^{\circ} = -192\,200 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} = 9,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град; } \Delta H_{at,298}^{\circ} = 477\,100 \text{ и}$$

$$\Delta G_{at,298}^{\circ} = 407\,600 \text{ кал/моль; } \Delta S_{at,298}^{\circ} = 233,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град [16].}$$

Идеальный газ

Монотеллурид диспрозия (DyTe). Молекулярный вес 290,100.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида диспрозия в интервале 298—2000 К оценена в работе [2].

$$C_p = 8,934 + 0,0042 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,66 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2353 \text{ кал/моль}$ и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 68,19 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Оценка значений энергии диссоциации газообразного монотеллурида диспрозия проведена в работах [3, 14] и в среднем $D_{298}^{\circ} = 68\,000 \pm 10\,000 \text{ кал/моль}$. Энтальпия образования газообразного монотеллурида диспрозия, рассчитанная из этой величины, составляет $-\Delta H_{f,298}^{\circ} = 54\,000 \text{ кал/моль}$.

Термодинамические функции (табл. XII.16).

Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида диспрозия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ГОЛЬМИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид гольмия (HoTe). Молекулярный вес 292,530.

Структура. Монотеллурид гольмия имеет кристаллическую структуру типа NaCl. На основе HoTe существует дефектный твердый раствор в интервале концентраций 50—55 ат.%, при этом параметр решетки меняется от 6,090 до 6,085 Å [1]. $T_m = 1643 \pm 20 \text{ К}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 23,2 \pm 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования монотеллурида гольмия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 75\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$ оценена в работе [2].

Теллурид гольмия (Ho₂Te₃). Молекулярный вес 212, 660.

Структура. Полуторный теллурид гольмия имеет ромбическую структуру типа Sc₂S₃ с параметрами решетки $a = 12,172$; $b = 8,606$; $c = 25,818 \text{ Å}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 63,5 \pm 5,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида гольмия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -195\,000 \pm 30\,000 \text{ кал/моль}$ оценена в работе [2].

Идеальный газ

Монотеллурид гольмия (HoTe). Молекулярный вес 292,530.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида гольмия в интервале 298—2000 К, по оценке [2], описывается уравнением

$$C_p = 8,934 + 0,0042 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,66 \text{ кал/моль}$.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2353$ кал/моль и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 68,52$ кал/моль · град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации монотеллурида гольмия экспериментально определена из данных по исследованию реакций в газовой фазе — $D_0^{\circ} = 58200 \pm 4000$ кал/моль [3] ($D_{298}^{\circ} = 58\ 800$ кал/моль).

Энтальпия образования газообразного монотеллурида гольмия, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 63\ 700$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. XII.17).

Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида гольмия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ЭРБИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид эрбия (ErTe). Молекулярный вес 294,860.

Структура. Монотеллурид эрбия имеет кристаллическую структуру типа NaCl ($a = 6,021$ Å) и плавится при 1798 ± 25 К [27].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 23,2 \pm 3,0$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования монотеллурида эрбия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -75\ 000 \pm 15\ 000$ кал/моль оценена в работе [2].

Теллурид эрбия (Er₂Te₃). Молекулярный вес 717,320.

Структура. Полуторный теллурид эрбия имеет ромбическую структуру типа Sc₂S₃ с параметрами решетки $a = 12,096$; $b = 8,553$; $c = 25,659$ Å [1]. Между ErTe (50 ат. % Te) и Er₂Te₃ (60 ат. % Te) существует непрерывный ряд твердых растворов [27]. $T_m = 1733 \pm 25$ К [27].

Энтропия. Стандартная энтропия полуторного теллурида эрбия $S_{298}^{\circ} = 62,5 \pm 5,0$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида эрбия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -195\ 000 \pm 30\ 000$ кал/моль оценена в работе [2].

Идеальный газ

Монотеллурид эрбия (ErTe). Молекулярный вес 294,860.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида эрбия в интервале 298—2000 К оценена в работе [2]:

$$C_p = 8,934 + 0,0042 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,66$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2353$ кал/моль и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 67,17$ кал/моль · град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Оценка значений энергии диссоциации монотеллурида эрбия проводилась в работах [3, 14] и в среднем составляет $D_{298}^{\circ} = 68\,000 \pm 10\,000$ кал/моль. Энтальпия образования газообразного монотеллурида эрбия, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 58\,400$ кал/моль.

Термодинамические функции (табл. XII.18). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида эрбия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ТУЛИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид тулия (TmTe). Молекулярный вес 296,534.

Структура. Монотеллурид тулия имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 6,049$ Å). Температура плавления TmTe, по оценке [15], составляет 1683 К.

Теплоемкость. В работе [15] приведены сведения об измерениях низкотемпературной теплоемкости монотеллурида тулия в интервале 1,5—13 К — при температуре около 2 К обнаружена аномалия λ -типа.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 23,2 \pm 2,0$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого монотеллурида тулия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -75\,000 \pm 15\,000$ кал/моль оценена в работе [2].

Теллурид тулия (Tm₂Te₃). Молекулярный вес 720, 668.

Структура. Полуторный теллурид тулия имеет ромбическую структуру типа Sc₂S₃ с параметрами решетки $a = 12,096$; $b = 8,557$; $c = 25,656$ Å [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 60,5 \pm 5,0$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида тулия $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -195\,000 \pm 30\,000$ кал/моль оценена в работе [2].

Идеальный газ

Монотеллурид тулия (TmTe). Молекулярный вес 296,534.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида тулия в интервале 298—2000 К описывается уравнением, оцененным в работе [2]:

$$C_p = 8,934 + 0,0042 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,66$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2353$ кал/моль и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ в интервале 298—2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 66,40$ кал/моль · град и значения $S_T - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в [2].

Характеристики реакций. Результаты оценок величины энергии диссоциации монотеллурида тулия в работах [3] и [4] существенно различаются

ся — $D_{298}^{\circ} = 44\,000$ кал/моль [3] и $D_{298}^{\circ} = 74\,000$ кал/моль [14]. Погрешность оценок — $\pm 10\,000$ кал/моль. Учитывая характер изменения энергий диссоциации монотеллуридов в ряду лантанондов, предпочтение следует отдать результатам работы [3].

Термодинамические функции (табл. XII.19). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида тулия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ИТТЕРБИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид иттербия (YbTe). Молекулярный вес 300,640.

Структура. Монотеллурид иттербия имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 6,866$ Å) [26]. Значения температуры плавления YbTe приведены в работах [26, 28] и в среднем $T_m = 2143 \pm 150$ К.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 21,2 \pm 2,5$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Состав пара. В работе [38] при исследовании испарения монотеллурида иттербия по методу Ленгмюра в интервале 1323—1623 К получено уравнение температурной зависимости давления пара иттербия

$$\lg P = -2,0 \cdot 10^4/T + 12,4.$$

Характеристики реакций. Величины энтальпии и энтропии реакции испарения монотеллурида иттербия, рассчитанные в работе [38] из данных по давлению пара иттербия над монотеллуридом, составляют: $\Delta H_{298}^{\circ} = 186\,000$ кал/моль и $\Delta S_{298}^{\circ} = 66$ кал/моль · град. Энтальпия образования твердого монотеллурида иттербия оценена сравнительным методом в работе [2] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -72\,000 \pm 15\,000$ кал/моль.

Идеальный газ

Монотеллурид иттербия (YbTe). Молекулярный вес, 300,640.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного монотеллурида иттербия в интервале 298—2000 К оценена в работе [2]:

$$C_p = 8,937 + 0,0026 \cdot 10^{-3}T - 0,196 \cdot 10^{-6}T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_p'_{298} = 8,72$ кал/моль · град.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2379$ кал/моль и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ в интервале 298—2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 65,90$ кал/моль · град и значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного монотеллурида иттербия оценена в [3, 14], по данным [3], $D_0^{\circ} = 26000 \pm 12\,000$ кал/моль, а в работе [14] $D_{298}^{\circ} = 61\,000 \pm 10\,000$ кал/моль. Величина энергии диссоциации монотеллурида иттербия требует уточнения.

Термодинамические функции (табл. XII.20). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида иттербия заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУРИДЫ ЛЮТЕЦИЯ

Конденсированное состояние

Монотеллурид лютеция (LuTe). Молекулярный вес 302,567.

Структура Монотеллурид лютеция имеет кубическую структуру типа NaCl ($a = 5,961 \text{ \AA}$) [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298} = 19,7 \pm 3,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования монотеллурида лютеция $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -75\,000 \pm 15\,000 \text{ кал/моль}$ оценена в работе [2].

Теллурид лютеция (Lu₂Te₃). Молекулярный вес 732,734.

Структура Полуторный теллурид лютеция имеет ромбическую структуру типа S₂S₃ с параметрами решетки $a = 12,022$; $b = 8,499$; $c = 25,935 \text{ \AA}$ [1].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 52,5 \pm 5,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ оценена в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия образования твердого полуторного теллурида лютеция оценена в работе [2] — $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -195\,000 \pm \pm 30\,000 \text{ кал/моль}$.

Идеальный газ

Монотеллурид лютеция (LuTe). Молекулярный вес 302,567.

Теплоемкость. Температурная зависимость теплоемкости газообразного монотеллурида лютеция в интервале 298—2000 К оценена в работе [2]:

$$C_p = 8,934 + 0,0042 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

а $C_{p,298} = 8,66 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2353 \text{ кал/моль}$ и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298} = 65,87 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и значения $S_T - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации газообразного монотеллурида лютеция определена из данных по исследованию обменной реакции в газовой фазе [3] и составляет

$$D_0^{\circ} = 76\,700 \pm 4\,000 \text{ кал/моль} \quad (D_{298}^{\circ} = 77\,300 \text{ кал/моль}).$$

Энтальпия образования газообразного монотеллурида лютеция, рассчитанная из этой величины, составляет $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 75\,500 \text{ кал/моль}$.

Значение энергии диссоциации монотеллурида лютеция, оцененное в работе [14], на 13% превышает экспериментальное.

Термодинамические функции (табл. XII.21). Значения термодинамических функций газообразного монотеллурида лютеция заимствованы из справочника [2].

ТЕЛЛУР

Конденсированное состояние

Теллурид (Te). Атомный вес 127,60.

Структура. Теллурид может существовать в кристаллическом и аморфном состояниях [2, 29—32].

В кристаллическом состоянии теллур имеет гексагональную структуру типа Se ($a = 4,4559$; $c = 5,9269$ Å; $c/a = 1,330$) [29—31] — стандартное состояние. По данным [2, 32], кристаллическому теллuru свойственна тригональная структура. Энтальпия перехода $Te_{(аморф)} = Te_{(крист)}$ составляет $\Delta H_{tr} = 2700$ кал/моль г-атом [2]. Температура плавления $T_m = 722,65$ К, а энтальпия и энтропия плавления составляют $\Delta H_m = 4180$ кал/г-атом; $\Delta S_m = 5,78$ кал/г-атом · град.

Температура кипения $T_b = 1263 \pm 1$ К.

Теплоемкость. Теплоемкость теллурa от 298 до 1023 К измерена в работе [33].

В интервале температур от 298 К до T_m теплоемкость описывается уравнением

$$C_p = 6,123 + 9,88 \cdot 10^{-4} (T - 273) + 4,01 \cdot 10^{-7} (T - 273)^2 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

Эти данные удовлетворительно согласуются с таковыми предыдущих исследований, результаты которых приведены в работах [2, 29—32]:

$$C_{p,298} = 6,14 \pm 0,01 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

По данным [2, 32], теплоемкость жидкого теллурa в интервале 723—1300 К составляет $C_p = 9,00$ кал/г-атом · град, в то время как в работе [33] приводится значение $C_p = 7,784$ кал/г-атом · град от 873 до 1023 К.

Энтальпия. Величина $H_{298}^\circ - H_0 = 1463 \pm 20$ кал/г-атом [2, 31, 32], а значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ от 298 до 1300 К рассчитаны в работах [2, 32].

Энтропия. Стандартная энтропия теллурa $S_{298}^\circ = 11,83 \pm 0,05$ кал/г-атом · град [2, 31, 32], а значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ от 298 до 1300 К рассчитаны в работах [2, 32].

Состав пара. Обзор исследований состава пара теллурa проведен в работах [2, 32]. Исследования, охватывающие интервал температур 481—1263 К, показали, что пар над теллуром имеет сложный состав и включает в себя газообразные атомы и молекулы Te_2 , Te_4 , Te_6 , Te_8 и Te_7 . Преобладающим компонентом пара при низких температурах является Te_2 . Относительное содержание молекул Te_6 , Te_8 , Te_7 при 680 К невелико и составляет 1,7; 0,04 и 0,004% по сравнению с содержанием Te_2 . При высоких температурах в паре увеличивается содержание $Te_{(g)}$.

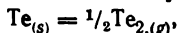
Данные по давлению пара теллурa, полученные в различных работах, в основном совпадают. Давление пара над твердым теллуром в интервале 481—700 К описывается уравнением [34]

$$\lg P = -7593/T + 6,87,$$

а над жидким в интервале 723—1263 К уравнением [35, 36]

$$\lg P = -5960/T + 4,718.$$

Характеристики реакции. Энтальпия сублимации теллурa по реакции

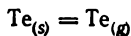


рассчитанная из данных по исследованию давления пара, составляет

$$\Delta H'_{sub,298} = 19170 \pm 200 \text{ кал/моль} [2].$$

Энтропия этой реакции $\Delta S'_{sub,298} = 64,30 \pm 0,67$ кал/моль · град.

Энтальпия сублимации теллурa по реакции



рассчитана из величин энтальпии образования и энергии диссоциации $\text{Te}_{2(g)}$ и составляет $\Delta H_{sub,298}^{\circ} = 50\,600 \pm 300$ кал/моль [2].

Энтропия этой реакции $\Delta S_{sub,298} = 169,71 \pm 1,0$ кал/моль · град.

Термодинамические функции (табл. XII.22). Значения термодинамических функций теллура в конденсированном состоянии заимствованы из справочника [2, 32].

Идеальный газ

Одноатомный теллур (Te). Атомный вес 127,60.

Теплоемкость. Теплоемкость газообразного теллура в интервале 298–2000 К описывается уравнением

$$C_p = 4,64 + 0,44 \cdot 10^{-3}T + 0,18 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 4,968$ кал/моль · град [2].

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1481$ кал/моль и значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К приведены в работе [2].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 43,642 \pm 0,013$ кал/моль × град [2, 31, 32]. Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энтальпия и энтропия образования одноатомного газообразного теллура составляют: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 50\,600 \pm \pm 300$ кал/моль; $\Delta S_{f,298}^{\circ} = 169,71$ кал/моль · град [2].

Термодинамические функции (табл. XII.23). Значения термодинамических функций атомарного газообразного теллура заимствованы из справочника [2].

Двухатомный теллур (Te₂). Молекулярный вес 255,200.

Теплоемкость. Теплоемкость $\text{Te}_{2(g)}$ в интервале 298–1300 К описывается уравнением

$$C_p = 8,28 + 1,581 \cdot 10^{-3}T - 0,061 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

а $C_{p,298} = 8,68$ кал/моль · град [2].

Энтальпия. Величина $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2381 \pm 5$ ккал/моль [2, 31]. Значения $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ приведены в работах [2, 32].

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 61,87$ кал/моль · град [2]. Значения $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ от 298 до 2000 К оценены в работе [2].

Характеристики реакций. Энергия диссоциации двухатомного теллура составляет $D_0^{\circ} = 62\,300 \pm 500$ кал/моль [2].

Энтальпия образования $\text{Te}_{2(g)} - \Delta H_{f,298}^{\circ} = 38\,330 \pm 300$ кал/моль рассчитана из данных по измерению давления пара [2].

Термодинамические функции (табл. XII.24). Значения термодинамических функций газообразного двухатомного теллура заимствованы из справочника [2].

Пятиатомный теллур (Te₅). Молекулярный вес 638,000.

Энтропия. Стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 100,6 \pm 3,0$ кал/моль · град оценена в работе [2].

Таблица XII.1.
Термодинамические функции
газообразного ScTe

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,54 | 0 | 61,40 | 61,40 |
| 400 | 8,71 | 881 | 63,94 | 61,74 |
| 500 | 8,79 | 1767 | 65,90 | 62,38 |
| 600 | 8,84 | 2638 | 67,50 | 63,11 |
| 700 | 8,86 | 3523 | 68,87 | 63,83 |
| 800 | 8,88 | 4410 | 70,05 | 64,54 |
| 900 | 8,89 | 5299 | 71,10 | 65,21 |
| 1000 | 8,90 | 6188 | 72,04 | 65,85 |
| 1100 | 8,91 | 7078 | 72,88 | 66,45 |
| 1200 | 8,91 | 7969 | 73,66 | 67,02 |
| 1300 | 8,92 | 8861 | 74,37 | 67,56 |
| 1400 | 8,92 | 9753 | 75,03 | 68,07 |
| 1500 | 8,92 | 10 645 | 75,65 | 68,55 |
| 1600 | 8,93 | 11 637 | 76,23 | 69,01 |
| 1700 | 8,93 | 12 430 | 76,77 | 69,45 |
| 1800 | 8,93 | 13 323 | 77,28 | 69,87 |
| 1900 | 8,93 | 14 216 | 77,76 | 70,28 |
| 2000 | 8,93 | 15 100 | 78,22 | 70,66 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2305$ кал/моль; $S_T^\circ = 6140$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица XII.2.
Термодинамические функции
газообразного YTe

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,68 | 0 | 63,23 | 63,23 |
| 400 | 8,76 | 887 | 65,77 | 63,57 |
| 500 | 8,82 | 1766 | 67,75 | 64,22 |
| 600 | 8,86 | 2650 | 69,36 | 64,95 |
| 700 | 8,88 | 3537 | 70,73 | 65,68 |
| 800 | 8,89 | 4426 | 71,82 | 66,38 |
| 900 | 8,90 | 5316 | 72,97 | 67,06 |
| 1000 | 8,91 | 6206 | 73,90 | 67,70 |
| 1100 | 8,91 | 7077 | 74,75 | 68,30 |
| 1200 | 8,92 | 7989 | 75,53 | 68,87 |
| 1300 | 8,92 | 8881 | 76,24 | 69,41 |
| 1400 | 8,92 | 9773 | 76,90 | 69,92 |
| 1500 | 8,93 | 10 666 | 77,52 | 70,41 |
| 1600 | 8,93 | 11 559 | 78,10 | 70,87 |
| 1700 | 8,93 | 12 452 | 78,64 | 71,31 |
| 1800 | 8,93 | 13 345 | 79,15 | 71,73 |
| 1900 | 8,93 | 14 239 | 79,63 | 72,14 |
| 2000 | 8,94 | 15 132 | 80,09 | 72,52 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$
 $= 2324$ кал/моль; $S_T^\circ = 63,23$ кал/моль \times
 \times град.

Таблица XII.3. Термодинамические функции твердого LaTe

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 11,94 | 0 | 21,1 | 21,1 | 1200 | 13,26 | 11 366 | 38,35 | 28,99 |
| 400 | 12,09 | 1225 | 24,54 | 21,57 | 1300 | 13,41 | 12 699 | 39,41 | 29,74 |
| 500 | 12,24 | 2441 | 27,25 | 22,47 | 1400 | 13,56 | 14 048 | 40,41 | 30,48 |
| 600 | 12,38 | 3672 | 29,49 | 23,47 | 1500 | 13,71 | 15 411 | 41,35 | 31,18 |
| 700 | 12,53 | 4917 | 31,41 | 24,49 | 1600 | 13,85 | 16 789 | 42,24 | 31,85 |
| 800 | 12,68 | 6178 | 33,09 | 25,47 | 1700 | 14,00 | 18 181 | 43,09 | 32,49 |
| 900 | 12,82 | 7453 | 34,60 | 26,41 | 1800 | 14,15 | 19 589 | 43,89 | 33,11 |
| 1000 | 12,97 | 8742 | 35,95 | 27,31 | 1900 | 14,29 | 21 011 | 44,66 | 33,70 |
| 1100 | 13,12 | 10 047 | 37,20 | 28,16 | 2000 | 14,44 | 22 447 | 45,40 | 34,27 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2860$ кал/моль; $S_T^\circ = 21,10$ кал/моль \times град.

Таблица XII.4. Термодинамические функции твердого полуторного теллурида лантана

| t | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | t | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 31,58 | 0 | 55,37 | 55,37 | 1100 | 34,15 | 26 359 | 97,94 | 73,98 |
| 400 | 31,91 | 3238 | 64,71 | 56,62 | 1200 | 34,47 | 29 790 | 100,92 | 76,10 |
| 500 | 32,23 | 6445 | 71,87 | 58,98 | 1300 | 34,79 | 33 253 | 103,70 | 78,12 |
| 600 | 32,55 | 9684 | 77,77 | 61,63 | 1400 | 35,11 | 36 748 | 106,29 | 80,04 |
| 700 | 32,87 | 12 955 | 82,81 | 64,31 | 1500 | 35,43 | 40 275 | 108,72 | 81,87 |
| 800 | 33,19 | 16 258 | 87,22 | 66,90 | 1600 | 35,75 | 43 834 | 111,02 | 83,62 |
| 900 | 33,51 | 19 593 | 91,15 | 69,38 | 1700 | 36,07 | 47 425 | 113,19 | 85,29 |
| 1000 | 33,83 | 22 960 | 94,70 | 71,74 | | | | | |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 7187$ кал/моль; $S_T^\circ = 55,37$ кал/моль \times град.

Таблица XII.5. Термодинамические функции газообразного монотеллурида лантана

| t | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,65 | 0 | 64,72 | 64,72 |
| 400 | 8,78 | 889 | 67,29 | 65,06 |
| 500 | 8,83 | 1770 | 69,25 | 65,71 |
| 600 | 8,87 | 2655 | 70,87 | 66,44 |
| 700 | 8,88 | 3543 | 72,33 | 67,17 |
| 800 | 8,90 | 4432 | 73,42 | 67,88 |
| 900 | 8,91 | 5322 | 74,47 | 68,56 |
| 1000 | 8,91 | 6213 | 75,41 | 69,19 |
| 1100 | 8,92 | 7104 | 76,26 | 69,80 |
| 1200 | 8,92 | 7996 | 77,09 | 70,37 |
| 1300 | 8,92 | 8888 | 77,75 | 70,91 |
| 1400 | 8,93 | 9781 | 78,41 | 71,42 |
| 1500 | 8,93 | 10 674 | 79,03 | 71,91 |
| 1600 | 8,93 | 11 567 | 79,60 | 72,39 |
| 1700 | 8,93 | 12 460 | 80,14 | 72,81 |
| 1800 | 8,93 | 13 353 | 80,65 | 73,23 |
| 1900 | 8,93 | 14 247 | 81,14 | 73,64 |
| 2000 | 8,94 | 15 140 | 81,59 | 74,22 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2346$ кал/моль; $S_T^\circ = 64,72$ кал/моль \times град.

Таблица XII.6. Термодинамические функции газообразного монотеллурида церия

| t | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,63 | 0 | 66,58 | 66,58 |
| 400 | 8,76 | 888 | 69,14 | 66,92 |
| 500 | 8,83 | 1767 | 71,11 | 67,57 |
| 600 | 8,86 | 2652 | 72,72 | 68,30 |
| 700 | 8,88 | 3539 | 74,09 | 69,03 |
| 800 | 8,89 | 4428 | 75,27 | 69,74 |
| 900 | 8,90 | 5318 | 75,98 | 70,41 |
| 1000 | 8,91 | 6209 | 77,26 | 71,05 |
| 1100 | 8,92 | 7100 | 78,11 | 71,65 |
| 1200 | 8,92 | 7992 | 78,88 | 72,22 |
| 1300 | 8,92 | 8884 | 79,60 | 72,76 |
| 1400 | 8,93 | 9776 | 80,26 | 73,28 |
| 1500 | 8,93 | 10 669 | 80,88 | 73,76 |
| 1600 | 8,93 | 11 562 | 81,45 | 74,23 |
| 1700 | 8,93 | 12 455 | 81,99 | 74,67 |
| 1800 | 8,93 | 13 349 | 82,50 | 75,09 |
| 1900 | 8,94 | 14 242 | 82,99 | 75,49 |
| 2000 | 8,94 | 15 136 | 83,45 | 75,88 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2337$ кал/моль; $S_T^\circ = 66,58$ кал/моль \times град.

Таблица XII.7.
Термодинамические функции газообразного монотеллурида празеодима

| t | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_t | $-(G_T - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------|-------|----------------------------|
| 298 | 8,67 | 0 | 67,31 | 67,31 |
| 400 | 8,79 | 880 | 69,88 | 67,65 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 71,85 | 68,30 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 73,46 | 69,03 |
| 700 | 8,89 | 3846 | 74,83 | 69,76 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 76,02 | 70,09 |
| 900 | 8,91 | 5325 | 77,07 | 71,15 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 78,01 | 71,79 |
| 1100 | 8,92 | 7103 | 78,86 | 72,39 |
| 1200 | 8,92 | 8200 | 79,63 | 72,96 |
| 1300 | 8,93 | 8823 | 80,35 | 73,51 |
| 1400 | 8,93 | 9785 | 81,01 | 74,02 |
| 1500 | 8,93 | 10 678 | 81,62 | 74,50 |
| 1600 | 8,93 | 11 571 | 82,20 | 74,97 |
| 1700 | 8,93 | 12 468 | 82,74 | 75,41 |
| 1800 | 8,93 | 13 358 | 83,25 | 75,83 |
| 1900 | 8,94 | 14 252 | 83,74 | 76,23 |
| 2000 | 8,94 | 15 145 | 84,19 | 76,62 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = -2353$ кал/моль; $S_T = 67,31$ кал/моль \times град.

Таблица XII.8.
Термодинамические функции твердого монотеллурида неодима

| t | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_t | $-(G_T - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------|-------|----------------------------|
| 298 | 12,00 | 0 | 23,30 | 23,30 |
| 400 | 12,14 | 1231 | 27,18 | 23,77 |
| 500 | 12,29 | 2452 | 29,58 | 24,67 |
| 600 | 12,44 | 3689 | 31,83 | 25,68 |
| 700 | 12,58 | 4939 | 33,76 | 26,70 |
| 800 | 12,73 | 6205 | 35,45 | 27,62 |
| 900 | 12,87 | 7485 | 36,96 | 28,64 |
| 1000 | 13,02 | 8080 | 38,32 | 29,54 |
| 1100 | 13,17 | 10 089 | 39,57 | 30,40 |
| 1200 | 13,31 | 11 413 | 40,72 | 31,21 |
| 1300 | 13,46 | 12 751 | 41,79 | 31,93 |
| 1400 | 13,60 | 14 105 | 42,79 | 32,72 |
| 1500 | 13,75 | 15 472 | 43,74 | 33,42 |
| 1600 | 13,90 | 16 855 | 44,63 | 34,09 |
| 1700 | 14,04 | 18 251 | 45,48 | 34,74 |
| 1800 | 14,19 | 19 663 | 46,23 | 35,36 |
| 1900 | 14,33 | 21 089 | 47,05 | 35,95 |
| 2000 | 14,48 | 22 530 | 47,79 | 36,53 |

Примечание. $S_T = 23,30$ кал/моль \times град.

Таблица XII.9. Термодинамические функции твердого полурного теллурида неодима

| t | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T - H_{298}^\circ)/T$ | t | C_p | $H_T - H_{298}^\circ$ | S_T | $-(G_T - H_{298}^\circ)/T$ |
|-----|-------|-----------------------|-------|----------------------------|------|-------|-----------------------|--------|----------------------------|
| 298 | 31,73 | 0 | 60,56 | 60,56 | 1000 | 34,07 | 23 094 | 100,11 | 77,01 |
| 400 | 32,07 | 3253 | 69,95 | 61,81 | 1100 | 34,40 | 26 517 | 103,37 | 79,26 |
| 500 | 32,40 | 6476 | 77,14 | 64,18 | 1200 | 34,74 | 29 974 | 106,38 | 81,40 |
| 600 | 32,73 | 9733 | 83,07 | 66,86 | 1300 | 35,07 | 33 465 | 109,17 | 83,43 |
| 700 | 33,07 | 13 023 | 88,15 | 69,54 | 1400 | 35,41 | 36 989 | 111,78 | 85,36 |
| 800 | 33,40 | 16 346 | 92,58 | 72,15 | 1500 | 35,74 | 40 546 | 114,24 | 87,21 |
| 900 | 33,74 | 19 703 | 96,54 | 74,64 | 1600 | 36,07 | 44 137 | 116,56 | 88,97 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 7507$ кал/моль; $S_T = 60,56$ кал/моль \times град.

Таблица XII.10.
Термодинамические функции газо-
образного монокеллурита неодима

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,67 | 0 | 67,90 | 67,90 |
| 400 | 8,79 | 890 | 70,47 | 68,24 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 72,44 | 68,89 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 74,05 | 69,62 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 75,42 | 70,36 |
| 800 | 8,90 | 4436 | 76,61 | 71,06 |
| 900 | 8,91 | 5326 | 77,66 | 71,74 |
| 1000 | 8,92 | 6217 | 78,60 | 72,38 |
| 1100 | 8,92 | 7107 | 79,35 | 72,98 |
| 1200 | 8,92 | 8001 | 80,22 | 73,56 |
| 1300 | 8,93 | 8894 | 80,94 | 74,10 |
| 1400 | 8,93 | 9787 | 81,60 | 74,61 |
| 1500 | 8,93 | 10 680 | 82,22 | 75,10 |
| 1600 | 8,93 | 11 573 | 82,79 | 75,56 |
| 1700 | 8,93 | 12 466 | 83,33 | 76,00 |
| 1800 | 8,94 | 13 360 | 83,84 | 76,42 |
| 1900 | 8,94 | 14 253 | 84,33 | 76,83 |
| 2000 | 8,94 | 15 147 | 84,79 | 77,21 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2353$ кал/моль; $S_T^\circ = 67,90$ кал/моль \times град.

Таблица XII.11.
Термодинамические функции газо-
образного монокеллурита самария

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,67 | 0 | 68,59 | 68,59 |
| 400 | 3,79 | 870 | 71,16 | 68,93 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 73,13 | 69,58 |
| 600 | 8,87 | 2688 | 74,77 | 70,31 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 76,11 | 71,04 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 77,30 | 71,75 |
| 900 | 8,91 | 5326 | 77,85 | 72,43 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 79,29 | 73,07 |
| 1100 | 8,92 | 7108 | 80,14 | 73,67 |
| 1200 | 8,92 | 8000 | 80,91 | 74,24 |
| 1300 | 8,93 | 8893 | 81,69 | 74,79 |
| 1400 | 8,93 | 9786 | 82,29 | 75,30 |
| 1500 | 8,93 | 10 678 | 82,90 | 75,78 |
| 1600 | 8,93 | 11 572 | 83,48 | 76,25 |
| 1700 | 8,93 | 12 465 | 84,02 | 76,69 |
| 1800 | 8,93 | 13 358 | 84,53 | 77,11 |
| 1900 | 8,94 | 14 252 | 85,02 | 77,51 |
| 2000 | 8,94 | 15 146 | 85,47 | 77,70 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2353$ кал/моль; $S_T^\circ = 68,59$ кал/моль \times град.

Таблица XII.12. Термодинамические функции твердого
монокеллурита европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 12,47 | 0 | 27,17 | 27,17 | 1100 | 13,71 | 10 318 | 44,07 | 34,69 |
| 400 | 12,70 | 1284 | 30,88 | 27,67 | 1200 | 13,92 | 11 700 | 45,27 | 35,52 |
| 500 | 12,79 | 2559 | 33,73 | 28,61 | 1300 | 14,14 | 13 103 | 46,39 | 36,31 |
| 600 | 12,88 | 3843 | 36,07 | 29,67 | 1400 | 14,36 | 14 529 | 47,45 | 37,07 |
| 700 | 12,98 | 5136 | 38,07 | 30,73 | 1500 | 14,57 | 15 975 | 48,45 | 37,80 |
| 800 | 13,07 | 6438 | 39,81 | 31,76 | 1600 | 14,79 | 17 444 | 49,40 | 38,49 |
| 900 | 13,28 | 7618 | 41,36 | 32,90 | 1700 | 15,00 | 18 934 | 50,30 | 39,16 |
| 1000 | 13,49 | 8957 | 42,77 | 33,81 | | | | | |

Примечание. $S_T^\circ = 27,17$ кал/моль \times град.

Таблица XII.13.
Термодинамические функции
газообразного монотеллурида
европия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,72 | 0 | 69,48 | 69,48 |
| 400 | 8,82 | 894 | 72,06 | 69,82 |
| 500 | 8,86 | 1778 | 74,03 | 70,48 |
| 600 | 8,88 | 2666 | 75,65 | 71,21 |
| 700 | 8,90 | 3555 | 77,02 | 71,94 |
| 800 | 8,91 | 4445 | 78,21 | 72,65 |
| 900 | 8,92 | 5337 | 79,26 | 73,33 |
| 1000 | 8,92 | 6228 | 80,20 | 73,97 |
| 1100 | 8,92 | 7120 | 81,05 | 74,58 |
| 1200 | 8,93 | 8013 | 81,83 | 75,15 |
| 1300 | 8,93 | 8906 | 82,54 | 75,69 |
| 1400 | 8,93 | 9722 | 83,20 | 76,20 |
| 1500 | 8,93 | 10 692 | 83,82 | 76,69 |
| 1600 | 8,93 | 11 585 | 84,40 | 77,16 |
| 1700 | 8,93 | 12 479 | 84,94 | 77,60 |
| 1800 | 8,94 | 13 372 | 85,45 | 78,02 |
| 1900 | 8,94 | 14 266 | 85,93 | 78,42 |
| 2000 | 8,94 | 15 152 | 86,39 | 78,81 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2379$ кал/моль; $S_T^\circ = 69,48$ кал/моль \times град

Таблица XII.15.
Термодинамические функции
газообразного монотеллурида
гербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,66 | 0 | 68,42 | 68,42 |
| 400 | 8,79 | 890 | 70,99 | 68,76 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 72,96 | 69,41 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 74,57 | 70,14 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 75,94 | 70,87 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 77,13 | 71,58 |
| 900 | 8,91 | 5325 | 78,18 | 72,26 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 79,12 | 72,90 |
| 1100 | 8,92 | 7108 | 79,97 | 73,50 |
| 1200 | 8,92 | 8000 | 80,74 | 74,07 |

Таблица XII.14.
Термодинамические функции
газообразного монотеллурида
гадолия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,66 | 0 | 67,89 | 67,89 |
| 400 | 8,79 | 890 | 70,46 | 68,23 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 72,43 | 68,88 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 74,04 | 69,61 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 75,41 | 70,34 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 76,60 | 71,05 |
| 900 | 8,91 | 5325 | 77,65 | 71,73 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 78,59 | 72,37 |
| 1100 | 8,91 | 7108 | 79,44 | 72,97 |
| 1200 | 8,92 | 8000 | 80,21 | 73,54 |
| 1300 | 8,93 | 8893 | 80,93 | 74,07 |
| 1400 | 8,93 | 9785 | 81,59 | 74,60 |
| 1500 | 8,93 | 10 673 | 82,20 | 75,04 |
| 1600 | 8,93 | 11 571 | 82,78 | 75,55 |
| 1700 | 8,93 | 12 464 | 83,32 | 75,99 |
| 1800 | 8,93 | 13 358 | 83,83 | 75,41 |
| 1900 | 8,94 | 14 251 | 84,32 | 76,91 |
| 2000 | 8,94 | 15 145 | 84,77 | 77,20 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2353$ кал/моль; $S_T^\circ = 67,89$ кал/моль \times град

Таблица XII.16.
Термодинамические функции
газообразного монотеллурида
диспрозия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,66 | 0 | 68,19 | 68,19 |
| 400 | 8,79 | 890 | 70,76 | 68,46 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 72,73 | 69,11 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 74,34 | 69,84 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 75,71 | 70,57 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 76,90 | 71,28 |
| 900 | 8,91 | 5325 | 77,95 | 71,96 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 78,89 | 72,60 |
| 1100 | 8,92 | 7108 | 79,74 | 73,20 |
| 1200 | 8,92 | 8000 | 80,51 | 73,77 |

| T | C_p | $H_T - H_{298}^c$ | S_T | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|-------------------|-------|--------------------------|
| 1300 | 8,93 | 8893 | 81,46 | 74,62 |
| 1400 | 8,93 | 9783 | 82,12 | 75,13 |
| 1500 | 8,93 | 10 678 | 82,73 | 75,61 |
| 1600 | 8,93 | 11 571 | 83,31 | 76,08 |
| 1700 | 8,93 | 12 464 | 83,85 | 76,52 |
| 1800 | 8,93 | 13 354 | 84,36 | 76,94 |
| 1900 | 8,94 | 14 251 | 84,85 | 77,34 |
| 2000 | 8,94 | 15 145 | 85,30 | 77,73 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 2353$ кал/моль; $S_T^c = 68,42$ кал/моль \times град.

Таблица XII.17.
Термодинамические функции газообразного монотеллурида гольмия

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 8,66 | 0 | 68,52 | 68,52 |
| 400 | 8,79 | 890 | 71,09 | 68,86 |
| 500 | 8,84 | 1702 | 73,06 | 69,51 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 74,67 | 70,24 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 76,04 | 70,97 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 77,23 | 71,68 |
| 900 | 8,91 | 5325 | 78,28 | 72,36 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 79,22 | 73,00 |
| 1100 | 8,92 | 7103 | 80,07 | 73,60 |
| 1200 | 8,92 | 8000 | 80,84 | 74,17 |
| 1300 | 8,93 | 8893 | 81,56 | 74,72 |
| 1400 | 8,93 | 9785 | 82,22 | 75,23 |
| 1500 | 8,93 | 10 678 | 82,83 | 75,71 |
| 1600 | 8,93 | 11 571 | 83,41 | 76,18 |
| 1700 | 8,93 | 12 464 | 83,95 | 76,62 |
| 1800 | 8,93 | 13 358 | 84,46 | 77,04 |
| 1900 | 8,94 | 14 251 | 84,95 | 77,44 |
| 2000 | 8,94 | 15 145 | 85,40 | 77,83 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 2353$ кал/моль; $S_T^c = 68,52$ кал/моль \times град.

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 1300 | 8,93 | 8898 | 81,23 | 74,32 |
| 1400 | 8,93 | 9785 | 81,89 | 74,83 |
| 1500 | 8,93 | 10 678 | 82,50 | 75,31 |
| 1600 | 8,93 | 11 571 | 83,08 | 75,78 |
| 1700 | 8,93 | 12 464 | 83,62 | 76,22 |
| 1800 | 8,93 | 13 358 | 84,13 | 76,64 |
| 1900 | 8,94 | 14 251 | 84,62 | 77,04 |
| 2000 | 8,94 | 15 145 | 85,07 | 77,43 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 2353$ кал/моль; $S_T^c = 68,19$ кал/моль \times град.

Таблица XII.18.
Термодинамические функции газообразного монотеллурида эрбия

| T | C_p | $H_T^c - H_{298}^c$ | S_T^c | $-(G_T^c - H_{298}^c)/T$ |
|------|-------|---------------------|---------|--------------------------|
| 298 | 8,66 | 0 | 67,17 | 67,17 |
| 400 | 8,79 | 890 | 69,84 | 67,51 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 71,81 | 68,16 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 73,32 | 68,89 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 74,79 | 69,68 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 75,88 | 70,33 |
| 900 | 8,91 | 5325 | 76,93 | 71,01 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 77,87 | 71,65 |
| 1100 | 8,92 | 7108 | 78,72 | 72,25 |
| 1200 | 8,92 | 8000 | 79,49 | 72,82 |
| 1300 | 8,93 | 8893 | 80,21 | 73,37 |
| 1400 | 8,93 | 9786 | 80,87 | 73,88 |
| 1500 | 8,93 | 10 678 | 81,48 | 74,36 |
| 1600 | 8,93 | 11 571 | 82,06 | 74,83 |
| 1700 | 8,93 | 12 464 | 82,60 | 75,27 |
| 1800 | 8,93 | 13 353 | 83,11 | 75,69 |
| 1900 | 8,94 | 14 251 | 83,60 | 76,09 |
| 2000 | 8,94 | 15 145 | 84,05 | 76,43 |

Примечание. $H_{298}^c - H_0^c = 2353$ кал/моль; $S_T^c = 67,17$ кал/моль \times град.

Таблица XII.19.
Термодинамические функции
газообразного монотеллурида
тулия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,66 | 0 | 66,40 | 66,40 |
| 400 | 8,79 | 890 | 68,97 | 66,74 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 70,94 | 67,39 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 72,55 | 68,12 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 73,92 | 68,85 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 75,11 | 69,56 |
| 900 | 8,91 | 5325 | 76,16 | 70,24 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 77,10 | 70,88 |
| 1100 | 8,92 | 7108 | 77,95 | 71,48 |
| 1200 | 8,92 | 8000 | 78,60 | 72,05 |
| 1300 | 8,93 | 8893 | 79,44 | 72,60 |
| 1400 | 8,93 | 9785 | 80,10 | 73,11 |
| 1500 | 8,93 | 10 678 | 80,71 | 73,59 |
| 1600 | 8,93 | 11 571 | 81,29 | 74,06 |
| 1700 | 8,93 | 12 464 | 81,83 | 74,50 |
| 1800 | 8,93 | 13 358 | 82,34 | 74,92 |
| 1900 | 8,94 | 14 251 | 82,83 | 75,32 |
| 2000 | 8,94 | 15 145 | 83,28 | 75,71 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2353$ кал/моль; $S_T^\circ = 66,40$ кал/моль \times град

Таблица XII.20.
Термодинамические функции
газообразного монотеллурида
иттербия

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,72 | 0 | 65,90 | 65,90 |
| 400 | 8,82 | 894 | 68,48 | 66,24 |
| 500 | 8,86 | 1778 | 70,45 | 66,90 |
| 600 | 8,88 | 2666 | 72,07 | 67,63 |
| 700 | 8,90 | 3555 | 73,44 | 68,36 |
| 800 | 8,91 | 4445 | 74,63 | 69,07 |
| 900 | 8,92 | 5337 | 75,68 | 69,75 |
| 1000 | 8,92 | 6223 | 76,62 | 70,39 |
| 1100 | 8,92 | 7120 | 77,47 | 71,00 |
| 1200 | 8,93 | 8011 | 78,25 | 71,57 |
| 1300 | 8,93 | 8906 | 78,96 | 72,11 |
| 1400 | 8,93 | 9799 | 79,62 | 72,62 |
| 1500 | 8,93 | 10 692 | 80,24 | 73,11 |
| 1600 | 8,93 | 11 585 | 80,82 | 73,58 |
| 1700 | 8,93 | 12 479 | 81,36 | 74,02 |
| 1800 | 8,94 | 13 372 | 81,87 | 74,44 |
| 1900 | 8,94 | 14 265 | 82,35 | 74,82 |
| 2000 | 8,94 | 15 159 | 82,81 | 75,23 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2379$ кал/моль; $S_T^\circ = 35,90$ кал/моль \times град

Таблица XII.21. Термодинамические функции газообразного монотеллурида лютеция

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ | T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,66 | 0 | 65,87 | 65,87 | 1200 | 8,92 | 8000 | 78,19 | 70,72 |
| 400 | 8,79 | 890 | 68,44 | 65,41 | 1300 | 8,93 | 8893 | 78,91 | 71,27 |
| 500 | 8,84 | 1772 | 70,41 | 66,06 | 1400 | 8,93 | 9785 | 79,57 | 71,78 |
| 600 | 8,87 | 2658 | 72,02 | 66,79 | 1500 | 8,93 | 10 678 | 80,18 | 72,26 |
| 700 | 8,89 | 3546 | 73,39 | 67,52 | 1600 | 8,93 | 11 571 | 80,76 | 72,73 |
| 800 | 8,90 | 4435 | 74,58 | 68,23 | 1700 | 9,93 | 12 464 | 81,30 | 73,17 |
| 900 | 8,91 | 5325 | 75,63 | 68,91 | 1800 | 8,93 | 13 358 | 81,81 | 73,59 |
| 1000 | 8,91 | 6217 | 76,57 | 69,55 | 1900 | 8,94 | 14 251 | 82,30 | 73,99 |
| 1100 | 8,92 | 7108 | 77,42 | 70,15 | 2000 | 8,94 | 15 145 | 82,75 | 74,38 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2353$ кал/моль; $S_T^\circ = 65,87$ кал/моль \times град

Таблица XII.22. Термодинамические функции теллура в конденсированном состоянии

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 6,14 | 0 | 11,83 | 11,83 |
| 350 | 6,42 | 326 | 12,84 | 11,91 |
| 400 | 6,58 | 653 | 13,71 | 12,08 |
| 450 | 6,95 | 994 | 14,52 | 12,31 |
| 500 | 7,21 | 1347 | 15,26 | 12,57 |
| 550 | 7,47 | 1715 | 15,96 | 12,84 |
| 600 | 7,73 | 2094 | 16,62 | 13,13 |
| 650 | 8,00 | 2489 | 17,25 | 13,42 |
| 700 | 8,27 | 2894 | 17,85 | 13,72 |
| 722,65 (s) | 8,38 | 3085 | 18,12 | 13,85 |
| 722,65 (l) | 9,00 | 7265 | 23,90 | 13,85 |
| 800 | 9,00 | 7960 | 24,81 | 14,86 |
| 900 | 9,00 | 8860 | 25,87 | 16,03 |
| 1000 | 9,00 | 9760 | 26,82 | 17,06 |
| 1100 | 9,00 | 10 660 | 27,67 | 17,98 |
| 1200 | 9,00 | 11 560 | 28,46 | 18,83 |
| 1261 | 9,00 | 12 109 | 28,90 | 19,30 |
| 1262 | 9,00 | 12 118 | 28,91 | 19,31 |
| 1300 | 9,00 | 12 460 | 29,18 | 19,60 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1463$ кал/моль; $S_T^\circ = 11,83$ кал/моль \times град.

Таблица XII.23
Термодинамические функции газообразного одноатомного теллура

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{29}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 4,97 | 0 | 43,64 | 43,64 |
| 400 | 4,93 | 504 | 45,10 | 43,83 |
| 500 | 4,93 | 997 | 46,20 | 44,20 |
| 600 | 4,95 | 1491 | 47,10 | 44,61 |
| 700 | 4,98 | 1988 | 47,86 | 45,02 |
| 800 | 5,02 | 2488 | 48,53 | 45,42 |
| 900 | 5,06 | 2992 | 49,12 | 45,80 |
| 1000 | 5,10 | 3500 | 49,66 | 46,16 |
| 1100 | 5,14 | 4011 | 50,15 | 46,50 |
| 1203 | 5,15 | 4527 | 50,60 | 46,82 |
| 1300 | 5,22 | 5048 | 51,01 | 47,13 |
| 1400 | 5,27 | 5572 | 51,40 | 47,42 |

Таблица XII.24.
Термодинамические функции газообразного двухатомного теллура

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 298 | 8,68 | 0 | 61,87 | 61,87 |
| 400 | 8,87 | 895 | 64,45 | 62,21 |
| 500 | 9,05 | 1791 | 66,45 | 62,87 |
| 600 | 9,21 | 2704 | 68,12 | 63,61 |
| 700 | 9,37 | 3633 | 69,55 | 64,36 |
| 800 | 9,54 | 4579 | 70,81 | 65,09 |
| 900 | 9,70 | 5540 | 71,94 | 65,79 |
| 1000 | 9,85 | 6518 | 72,97 | 66,45 |
| 1100 | 10,01 | 7511 | 73,92 | 67,09 |
| 1200 | 10,17 | 8521 | 74,80 | 67,70 |
| 1300 | 10,33 | 9546 | 75,62 | 68,27 |
| 1400 | 10,48 | 10 587 | 76,39 | 68,83 |

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1500 | 5,31 | 6101 | 51,77 | 47,70 |
| 1600 | 5,35 | 6634 | 52,11 | 47,96 |
| 1700 | 5,39 | 7171 | 52,43 | 48,22 |
| 1800 | 5,44 | 7712 | 52,74 | 48,46 |
| 1900 | 5,48 | 8258 | 53,04 | 48,69 |
| 2000 | 5,52 | 8809 | 53,32 | 48,92 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 1481$ кал/моль; $S_T^\circ = 43,64$ кал/моль \times град

| T | C_p | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | S_T° | $-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ |
|------|-------|-----------------------------|-------------|----------------------------------|
| 1500 | 10,45 | 11 632 | 77,11 | 69,36 |
| 1600 | 10,43 | 12 676 | 77,78 | 69,86 |
| 1700 | 10,41 | 13 718 | 78,42 | 70,35 |
| 1800 | 10,37 | 14 757 | 79,01 | 70,81 |
| 1900 | 10,33 | 15 792 | 79,57 | 71,26 |
| 2000 | 10,28 | 16 822 | 80,10 | 71,69 |

Примечание. $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2381$ кал/моль; $S_T^\circ = 61,87$ кал/моль \times град

Характеристики реакций. В работе [2] приведены данные о масс-спектрометрическом исследовании реакции $Te_{2(g)} + 3Te_{(s)} = Te_{5(g)}$ в интервале 595—700 К, при использовании которых рассчитана энтальпия образования

$$Te_{5,(g)} - \Delta H_{f,298}^\circ = 44\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

Энтальпия атомизации, рассчитанная на основании этой величины составляет $\Delta H_{at,298}^\circ = 251\,000 \pm 5000$ кал/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. — М.: Наука, 1975. — 258 с.
2. Mills K. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. — London: Butterworths, 1974. — 846 p.
3. Bergman O., Coppens P., Drowart J., Smoes S. Mass-spectrometric determination of the dissociation energy of the gaseous rare earth monoselenides and monotellurides. — Trans. Faraday Soc., 1970, 66, N 4, p. 800—808.
4. Miller J. F., Reid F. I., Heims R. C. The melting-point of Y_2Te_3 . — J. Electrochem. Soc., 1961, 108, N 3, p. 1043—1044.
5. Тихонов В. В., Голубков А. В., Смирнов И. А. Теплоемкость NdS. LaSe, LaTe. — Физика твердого тела, 1966, 8, № 12, с. 3578—3582.
6. Тихонов В. В., Митаров Р. Г., Смирнов И. А. Термодинамические функции La_2Te_3 и La_2Te_2 . — Журн. физ. химии, 1975, 49, № 11, с. 3008.
7. Тихонов В. В., Романова М. В., Смирнов И. А., Сергеева В. М. Теплоемкость халькогенидов редкоземельных элементов состава Me_2Te_3 . — Физика твердого тела, 1971, 13, № 7, с. 2023—2027.
8. Ногтева В. В., Пауков И. Е., Ярембаш Е. И. Исследование истинной теплоемкости халькогенидов редкоземельных элементов при низких температурах. IV. Истинная теплоемкость при низких температурах, энтропия и энтальпия La_2Te_3 . — Журн. физ. химии, 1969, 43, № 8, с. 2118—2120.
9. Фицджеральд А. Д., Семенович С. А. Стандартные энтропии редкоземельных металлов и их халькогенидов. — В кн.: Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов. Минск: Наука и техника, 1973, с. 238—248.
10. Соколов В. В., Дорошенко Н. А. Исследование диссоциации La_2Te_3 . — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, 9, № 3, с. 482—484.
11. Шарифов К. Н., Караев З. Ш., Азизов Т. Х. Стандартные энтальпии образования La_2Te_3 , In_2Te_3 и $LaJTe_3$. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1967, 3, № 4, с. 719—720.
12. Сомов А. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Термодинамические функции высших теллуридов лантана. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, 9, № 4, с. 575—579.
13. Hepler G., Singh P. P. Lanthanum: thermodynamic properties, chemical equilibria and standard potentials. — Thermochim. acta, 1976, 16, N 1, p. 95—114.

14. *Феночка Б. В., Гардиенко О. П.* Зависимость прочности химической связи в монокалькогенидах лантаноидов от вероятности локализации электронов элементов VI группы в s^2p^6 — конфигурацию. — В кн.: Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев: Наук. думка, 1977, с. 67—70.
15. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов* / А. В. Голубков, С. В. Гончарова, В. П. Жузе и др. — Л.: Наука, 1973. — 304 с.
16. *Азизов Т. Н., Аббасов А. Г., Мустафаев Ф. М., Алиев И. Я.* Определение энthalпии образования Ce_2Te , Dy_2S_3 , Dy_2Se_3 , Dy_2Te_3 , Yb_2S_3 , Yb_2Se_3 . — В кн.: Седьмая Всесоюз. конф. по калориметрии; (Расшир. тез. докл.). — Черногоровка, 1977, с. 30—32.
17. *Жузе В. П., Новиков В. И., Сергеева В. М., Шалыт С. С.* Некоторые кинетические явления в монокалькогенидах неодима в области магнитного упорядочения. — Физика твердого тела, 1969, 11, № 8, с. 2132—2135.
18. *Пауков И. Е., Ногтева В. В., Ярембаш Е. И.* Исследование истинной теплоемкости халькогенидов редкоземельных металлов. III. Истинная теплоемкость при низких температурах, энтропия и энthalпия Nd_2Te_3 . — Журн. физ. химии, 1968, 42, № 4, с. 998—1000.
19. *Shu-Ichiro Nagai, Masahiro Shinmei, Toshio Yokokawa.* Heats of atomization, dissociation energies and heats of sublimation of several rare-earth monochalcogenides. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1974, 36, N 8, p. 1904—1905.
20. *Reed T. B., Fahey R. E.* Growth of EuO , EuS , EuSe and EuTe single crystals. — J. Cryst. Growth., 1971, 8, N 1, p. 337—340.
21. *Reed T. B., Fahey R. E., Strauss A. J.* Sealed crucible technique for thermal analyses of volatile compounds up to 2500 C: melting-point of EuO , EuS , EuSe , and EuTe . — J. Cryst. Growth, 1972, 15, N 3, p. 174—178.
22. *Bush G., Junod P., Morris R. G., Muhelm J.* Low temperature specific heat measurements of EuS and EuTe . — Phys. Lett., 1964, 11, N 1, p. 9—10.
23. *Passenheim B. C., McCollum D. C.* Heat capacities of CeTe . — Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, 13, N 8, p. 1645—1647.
24. *Баянов А. П.* Термодинамика взаимодействия редкоземельных металлов с элементами Периодической системы. — Успехи химии, 1975, 44, № 2, с. 236—259.
25. *Оболончик В. А., Лашкарев Г. В.* Селениды и теллуриды редкоземельных металлов и актиноидов. — Киев. думка, 1966. — 162 с.
26. *Абрикосов Н. Х., Зинченко К. А., Елисеев А. А.* Диаграмма состояния системы $\text{Dy} - \text{Te}$. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1970, 6, № 4, с. 720—725.
27. *Näase D. J., Steinjink H., Weiss E. J.* The phase equilibria and crystal chemistry of the rare-earth systems. — Inorg. Chem., 1965, 4, N 4, p. 541—543.
28. *Vrixner T. H.* Structure and electrical properties of some new rare earth arsenides, antimonides and tellurides. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, 15, N 1 / 2, p. 199—201.
29. *Стоун Дж. Р., Карон П. Э.* Теллур. — В кн.: Справочник по редким металлам. М.: Мир, 1965, с. 745—757.
30. *Свойства элементов: Физ. свойства; Справочник.* — М.: Металлургия, 1976. — Т. 1. 600 с.
31. *Термические константы веществ; в 10-ти т.* — М.: ВИНТИ, 1966. — Т. 2. 96 с.
32. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements* / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al. — Ohio: Amer. soc. metals, 1973. — 610 p.
33. *Меджидов Р. А., Расулов О. М.* Энthalпия и теплоемкость теллура от 0 до 750° С. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, 11, № 4, с. 646—648.
34. *Корнеева И. В., Пашинкин А. О., Новоселова А. В., Приселков И. А.* Определение давления насыщенного пара твердого теллура. — Журн. неорган. химии, 1957, 2, № 8, с. 1720—1724.
35. *Кудрявцев А. А., Устюгов Г. П.* Давление пара теллура. — Тр. Моск. хим. технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1962, 38, с. 42—44.
36. *Vrebrick R. F.* Tellurium vapor pressure and optical density at 370—615° С. — J. Phys. Chem., 1968, 72, N 3, p. 1032—1036.
37. *McMasters O. D., Gschneidner K. A., Kaldis E., Sampietro G.* High-temperature enthalpies and standard Gibbs free energies of formation of the europium chalcogenides EuO , EuS , EuSe , EuTe . — J. Chem. Thermodyn., 1974, 6, N 9, p. 845—857.
38. *Kaldis E., Peteler W., Simanowskis A.* Verdampfung von Festkörpern bei hohen Temperaturen. II. YbTe , EuTe . — Helv. phys. acta, 1976, 49, N 42, S. 161—162.
39. *Термические константы веществ; в 10-ти т.* — М.: ВИНТИ, 1978. — Т. 8. 536 с.

| | |
|---|------------|
| Предисловие | 3 |
| Обозначения | 4 |
| Введение | 5 |
| I. Металлы | 22 |
| Скандий (22), иттрий (23), лантан (25), церий (27), празеодим (28), неодим (29), прометий (31), самарий (31), европий (33), гадолиний (34), тербий (35), диспрозий (36), гольмий (38), эрбий (39), тулий (40), иттербий (41), лютеций (42). | |
| II. Бориды | 68 |
| Бориды скандия (68), бориды иттрия (69), бориды лантана (69), бориды церия (71), бориды празеодима (72), бориды неодима (73), бориды самария (74), бориды европия (75), бориды гадолиния (76), бориды тербия (77), бориды гольмия (77), бориды эрбия (78), бориды иттербия (78), бор (79). | |
| III. Карбиды | 85 |
| Карбиды скандия (85), карбиды иттрия (86), карбиды лантана (87), карбиды церия (89), карбиды празеодима (91), карбиды неодима (92), карбиды самария (94), карбиды европия (95), карбиды гадолиния (96), карбиды тербия (97), карбиды диспрозия (97), карбиды гольмия (98), карбиды эрбия (100), карбиды тулия (100), карбиды иттербия (101), карбиды лютеция (101), углерод (103). | |
| IV. Нитриды | 119 |
| Нитриды скандия (119), нитриды иттрия (120), нитриды лантана (120), нитриды церия (121), нитриды празеодима (122), нитриды неодима (122), нитриды прометия (123), нитриды самария (123), нитриды европия (124), нитриды гадолиния (125), нитриды тербия (126), нитриды диспрозия (126), нитриды гольмия (126), нитриды эрбия (127), нитриды тулия (128), нитриды иттербия (128), нитриды лютеция (128), азот (134). | |
| V. Фосфиды | 136 |
| Фосфиды скандия (136), фосфиды иттрия (137), фосфиды лантана (137), фосфиды церия (138), фосфиды празеодима (138), фосфиды неодима (140), фосфиды самария (140), фосфиды европия (142), фосфиды гадолиния (142), фосфиды лютеция (143), фосфор (143). | |

| | |
|---|-----|
| VI. Арсениды | 153 |
| Мышьяк (153). | |
| VII. Антимониды | 159 |
| Антимониды скандия (159), антимониды иттрия (159), антимониды лантана (160), антимониды церия (161), антимониды празеодима (162), антимониды неодима (162), антимониды самария (163), антимониды европия (163), антимониды гадолиния (164), антимониды тербия (165), антимониды диспрозия (165), антимониды гольмия (165), антимониды эрбия (165), антимониды тулия (165), антимониды иттербия (166), антимониды лютеция (166), сурьма (166). | |
| VIII. Висмутиды | 175 |
| Висмутиды скандия (175), висмутиды иттрия (175), висмутиды лантана (176), висмутиды празеодима (177), висмутиды неодима (178), висмутиды лютеция (179), висмут (179). | |
| IX. Окислы | 183 |
| Окислы скандия (183), окислы иттрия (186), окислы лантана (189), окислы церия (192), окислы празеодима (197), окислы неодима (201), окислы прометия (204), окислы самария (204), окислы европия (207), окислы гадолиния (211), окислы тербия (214), окислы диспрозия (217), окислы гольмия (219), окислы эрбия (221), окислы тулия (223), окислы иттербия (225), окислы лютеция (225), кислород (232). | |
| X. Сульфиды | 251 |
| Сульфиды скандия (251), сульфиды иттрия (253), сульфиды лантана (255), сульфиды церия (258), сульфиды празеодима (262), сульфиды неодима (264), сульфиды прометия (267), сульфиды самария (268), сульфиды европия (270), сульфиды гадолиния (272), сульфиды тербия (274), сульфиды диспрозия (275), сульфиды гольмия (277), сульфиды эрбия (278), сульфиды тулия (279), сульфиды иттербия (280), сульфиды лютеция (281), сера (282). | |
| XI. Селениды | 305 |
| Селениды скандия (305), селениды иттрия (306), селениды лантана (307), селениды церия (309), селениды празеодима (310), селениды неодима (311), селениды прометия (313), селениды самария (314), селениды европия (315), селениды гадолиния (317), селениды тербия (318), селениды диспрозия (319), селениды гольмия (320), селениды эрбия (321), селениды тулия (322), селениды иттербия (323), селениды лютеция (324), селен (325). | |
| XII. Теллуриды | 340 |
| Теллуриды скандия (340), теллуриды иттрия (341), теллуриды лантана (342), теллуриды церия (344), теллуриды празеодима (346), теллуриды неодима (347), теллуриды прометия (349), теллуриды самария (349), теллуриды европия (350), теллуриды гадолиния (352), теллуриды тербия (353), теллуриды диспрозия (354), теллуриды гольмия (355), теллуриды эрбия (356), теллуриды тулия (357), теллуриды иттербия (358), теллуриды лютеция (359), теллур (359). | |

СТАНИСЛАВ ПЕТРОВИЧ ГОРДИЕНКО
БОРИС ВАСИЛЬЕВИЧ ФЕНОЧКА
ГРИГОРИЙ ШИМОНОВИЧ ВИКСМАН

**ТЕРМОДИНАМИКА
СОЕДИНЕНИЙ
ЛАНТАНОИДОВ**

Справочник

*Печатается по постановлению ученого совета
Института проблем материаловедения АН УССР*

Редактор Г. В. Кудрик
Редактор-библиограф А. Т. Чусов
Оформление художника Г. М. Балюна
Художественный редактор В. П. Кузь
Технические редакторы И. А. Ратнер, Г. М. Терезюк
Корректоры Т. А. Обора Т. Я. Губарь,
Е. А. Михалец, И. В. Точаненко

Информ. бланк № 2721

Сдано в набор 26.01.79.
Подп. в печ. 02.10.79. БФ 29086.
Формат 84×108 $\frac{1}{32}$. Бумага типогр. № 1.
Лит. гарн. Выс. печ.
Усл. печ. л. 19,74. Уч.-изд. л. 28,83.
Тираж 1600 экз. Заказ 9—284.
Цена 1 руб. 80 коп.

Издательство «Наукова думка»
252601 Киев ГСП Репина, 3

Изготовлено Нестеровской городской типографией Львовского облполиграфиздата (г. Нестеров, ул. Горького, 8) с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР (г. Киев, Довженко, 3), Зак. 5058.

Тучинский Л. И. Твердофазное уплотнение армированных металлов.— 8 л.— Яз. рус.— 1 р. 20 к. 2000 экз.

В монографии приведены результаты анализа процессов уплотнения композиционных материалов. Предложена реологическая теория уплотнения материалов с порошковой матрицей, армированных волокнами. Описаны результаты исследования физико-механических свойств армированных материалов и закономерности формирования структуры композиций. Рассмотрены особенности уплотнения композиций при различных технологических схемах их получения и даны рекомендации по выбору рациональной технологии изготовления армированных систем.

Для специалистов в области порошковой металлургии и материаловедения.

Федорченко И. М., Пугина Л. И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы.— 40 л.— Яз. рус.— 5 р. 5000 экз.

В монографии изложены теоретические и практические аспекты применения композиционных спеченных антифрикционных материалов в различных условиях работы. Описаны свойства, структура и составы выпускаемых промышленностью новых материалов. Освещено изменение свойств и структуры материалов под действием вводимых присадок, различных технологических факторов и режимов изготовления. Показаны примеры применения материалов и достигнутые технико-экономические преимущества.

Для специалистов в области материаловедения и порошковой металлургии.

Сверхтвердые материалы И. Н. Францевич, А. В. Курдюмов, А. В. Бочко и др.— 20 л.— Яз. рус.— 3 р. 40 к. 5000 экз.

В монографии описаны влияние высоких давлений на твердые тела, техника реализации высоких давлений в режимах статического и динамического нагружений, фазы, которые возникают под воздействием высоких давлений. Исследованы материалы, получаемые на основе этих фаз, и области их практического использования.