

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОКСИДОВ ХРОМА

А.Г. Рябухин, М.А. Стенников

Рассчитаны теплоемкости оксидов хрома при различных температурах. Определены составы оксидов, отвечающие границам областей твердых растворов при различных температурах. Экспериментальные и теоретически рассчитанные величины хорошо согласуются.

Хром – химический элемент VIB группы Периодической системы. Валентная электронная конфигурация хрома $3d^5 4s^1$ обуславливает образование оксидов различного состава, в которых для хрома характерны степени окисления +2, +3, +4 и +6. Теплоемкость таких оксидов меняется в широких пределах в зависимости от состава и температуры. Однако имеющиеся в справочниках данные по температурным зависимостям теплоемкостей оксидов d-элементов и, в частности, хрома неполны. Поэтому представляет интерес теоретический расчет значений теплоемкости.

В основе разработанной модели модели лежит тот факт, что при параллельно протекающих процессах интегральная величина является аддитивной функцией от обратных значений величин компонентов. Это подтверждается многочисленными закономерностями в области физики и химии [2, 3]. Гиперболическая зависимость теплоемкости оксидов d-элементов от состава и структуры кристаллов была подтверждена в [1–4].

Все поле диаграммы $C_p - x$ разбивается, как минимум, на две области твердых растворов (о. т. р.). В первой области кристаллообразующим компонентом является металл, и расчеты проводятся с использованием уравнения

$$\frac{1}{C_p(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{Me})} - \frac{x}{\frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + (1+k)C_p(\text{Me})}, \quad (1)$$

где C_p – молярная теплоемкость оксида, отнесенная к одному молю металла, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; k – структурная постоянная (геометрическая величина, независимая от температуры при неизменных кристаллических структурах).

В системе Cr–O хром кристаллизуется в ОЦК структуре (α -Fe), а низший стехиометрический оксид CrO – в структуре ГЦК (NaCl). В результате комбинации структурных постоянных получаем $k = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \sqrt{2} = 0,91856$.

Во второй области твердых растворов реперной точкой можно выбрать любой устойчивый оксид. В данной работе в качестве репера выбран оксид Cr_2O_3 (гексагональная структура α - Al_2O_3). Таким образом, в этой области происходит переход от CrO к Cr_2O_3 и, как следствие, от структуры ГЦК к ромбоэдрической, что приводит к $k_1 = \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\right) \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2} = 3,120133$. Уравнение для расчета во второй о.т.р. принимает вид:

$$\frac{1}{C_p(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{MeO}_{1,5})} - \frac{x-1,5}{\frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + (1+k_1)C_p(\text{MeO}_{1,5})}. \quad (2)$$

Совместное решение ур. (1) и (2) позволяет определить координаты границы между 1 и 2 о. т. р.

Использование достаточно хорошо изученных температурных зависимостей теплоемкости компонентов (Cr, O_2 , Cr_2O_3) открывает путь к определению C_p дальтонилов и бертоллидов во всей области от Cr до CrO_3 .

При проведении расчетов использованы справочные данные [5–14]:

$$C_p(\text{Cr}) = 25,357 + 9,881 \frac{T}{1000} - 3,684 \frac{10^5}{T^2}; \quad (3)$$

$$C_p(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 133,770 + 9,211 \frac{T}{1000} - 15,659 \frac{10^5}{T^2}; \quad (4)$$

$$C_p(\text{CrO}_2) = 75,600 + 5,137 \frac{T}{1000} - 8,889 \frac{10^5}{T^2}; \quad (5)$$

$$C_p(\text{CrO}_3) = 102,509 + 6,316 \frac{T}{1000} - 12,301 \frac{10^5}{T^2}. \quad (6)$$

В табл. 1 приведены результаты расчета теплоемкости C_p компонентов и оксидов хрома при различных температурах по ур.(1) и (2) с учетом уравнений (3) – (6). В верхних строках приведены значения, полученные экспериментально, в нижних – рассчитанные теоретически.

Таблица 1

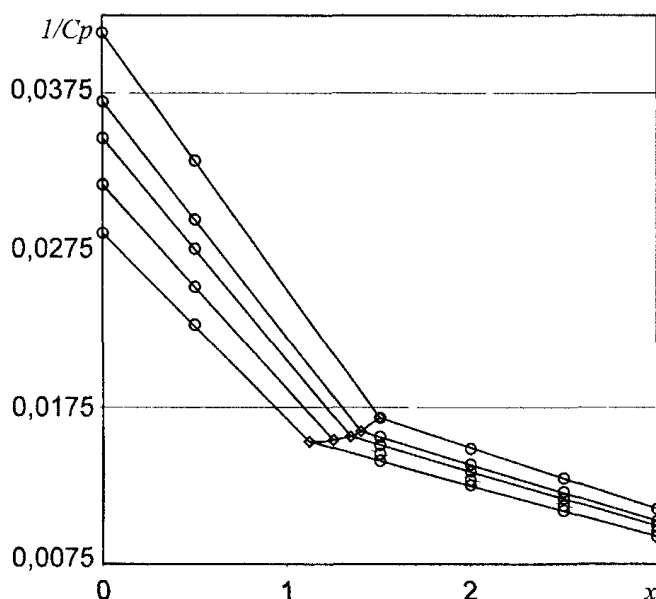
Молярные теплоемкости C_p оксидов хрома при различных температурах

Вещество	T, K							
	298	400	500	600	700	800	900	1000
Cr	24,159	27,007	28,824	30,262	31,522	32,686	33,795	34,870
O ₂	29,378 ±0,008	30,108	31,093	32,093	32,986	33,739	34,363	34,880
CrO	39,986	45,306	48,596	51,148	53,385	55,469	57,478	59,449
½Cr ₂ O ₃	59,450	63,834	66,056	67,473	68,511	69,346	70,063	70,708
	59,448	63,830	66,052	67,472	68,512	69,348	70,060	70,706
CrO ₂	67,132	72,099	74,613	76,213	77,382	78,321	79,126	79,848
	67,132	72,103	74,616	76,214	77,381	78,321	79,120	79,847
CrO _{2,5}	77,098	82,840	85,730	87,558	88,889	89,960	90,872	91,701
CrO ₃	90,554	97,347	100,747	102,882	104,420	105,640	106,675	107,595
	90,539	97,333	100,735	102,870	104,417	105,664	106,724	107,689

Температурная зависимость теплоемкости оксидов, составы которых отвечают границам раздела о.т.р. имеет вид:

$$C_p(\text{CrO}_{x(1-2)}) = 66,975 - 1,164 \frac{T}{1000} - 6,390 \frac{10^5}{T^2}. \quad (7)$$

На рисунке приведены результаты расчетов по ур. (1) и (2) с учетом данных таблицы 2. Пересечению прямых отвечает координата x_{1-2} границы раздела 1 и 2 о.т. р.



Изотермы KD – x (обратная теплоемкость – состав) для температур 298, 400, 500, 700 и 1000K

Таблица 2

Теплоемкость оксидов, отвечающих границе областей твердых растворов при различных температурах

Величина	T, K							
	298	400	500	600	700	800	900	1000
x_{1-2}	1,500	1,406	1,348	1,300	1,255	1,211	1,167	1,123
C_p (ур. 7)	59,432	62,515	63,837	64,502	64,857	65,045	65,138	65,172

Заключение

1. Математическая модель, описывающая температурную зависимость теплоемкости нестехиометрических оксидов, проверена на оксидах хрома. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных величин.
2. Определены составы оксидов, соответствующих границам областей твердых растворов при различных температурах на диаграмме C_p - x и найдены их теплоемкости.
3. Предсказаны значения теплоемкости оксидов хрома при различных температурах.

Литература

1. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – №4(21). – С. 38–42.
2. Рябухин А.Г. Расчет молярных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических бинарных соединений (бертоллидов) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 4. – №8(23). – С. 134–141.
3. Рябухин А.Г., Стенников М.А. – «Металлургия». – 2003. – Вып. 3. – С. 28–29.
4. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов Ti, Zr и Hf // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 4(21). – с. 43–46.
5. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов V, Nb и Ta // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 1(22). – с. 87–90.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ Под редакцией В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Т.1. – кн.2. – 326 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ Под редакцией В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. – Т.4. – кн.2. – 559 с.
8. Термические константы веществ/ Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ, 1972. – Вып. VI. – Ч.1. – 369 с.
9. Термические константы веществ/ Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ, 1974. – Вып. VII. – Ч.2. – 343 с.
10. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып./ Под ред. В. П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ, вып. VI и VII, чч. I, 1972, 1974, 369 с., 343с.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4 т./ Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1982.
12. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
13. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Спр. – Л.: Химия, 1977. – 389 с.
14. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов/ Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1965. – 240 с.
15. Термодинамические свойства неорганических веществ: Спр./ Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

Поступила в редакцию 27 июня 2004 г.