УДК 536.75

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛИЦИДОВ ХРОМА ПРИ СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

Среди разнообразных направлений использования хрома в металлургии наибольший удельный вес (~75 %) занимают окислительно-восстановительные процессы с участием оксидов хрома. В ходе процесса восстановления оксида хрома свободным кремнием при высокой температуре в качестве промежуточных продуктов образуются различные силициды хрома. Некоторые из них имеют самостоятельное значение.

В системе «хром - кремний» [1] обнаружены следующие силициды хрома, устойчивые в твердом состоянии: Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi и $CrSi_2$. Кроме того, по данным [2, 3] в системе возможно существование Cr_2Si. В опубликованных результатах исследований [4] приведены экспериментальные значения термодинамических свойств $CrSi_2$, CrSi, Cr_5Si_3 и Cr_3Si, определенные методом ЭДС. Исследования строения и свойств проводились главным образом сплавов хрома с кремнием в жидком состоянии [5]. Термодинамические свойства соединений, оцененные по разным литературным источникам, имеют существенные расхождения в значениях.

Термодинамический анализ и выбор рациональных условий проведения процесса силикотермического восстановления Cr_2O_3 при производстве металлического хрома осложнен отсутствием базовых структурных и термодинамических параметров для силицидов хрома.

Таким образом, в справочной литературе не содержится достаточно полных сведений, необходимых для глубокого термодинамического анализа рассматриваемой системы. В то же время отсутствуют убедительные методики расчета термодинамических характеристик (S^0, $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$) для веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, отвечающие имеющимся справочным данным [6,7].

В разработанных математических моделях расчета термодинамических характеристик используются некоторые общие понятия и обозначения.

1.Состав бинарных кристаллических соединений Me_yA_z приводится к виду $MeA_{z/y}$ или MeA_x, т.е. все расчеты ведутся на 1 моль металла в соединении. Подобный прием широко используется при проведении термодинамических расчетов, поскольку позволяет сравнивать свойства соединений разнообразного состава.

2. Поле диаграммы «свойство - состав» разбивается на области твердых растворов (ОТР-1, ОТР-2 и т.д.), разделяемых кривыми равновесия между ними. В одну ОТР объединяются соединения, имеющие один и тот же, либо близкий тип кристаллической структуры. Границей диаграммы является дальтонид с максимальной степенью окисления (наприм CrO_3 в системе Cr - O).

3. В каждой области выделяется кристаллообразующий (КО) компонент. В первой ОТР кристаллообразующим всегда является сам металл. Кристаллообразующим компонентом в последующих областях твердых растворов (ОТР-2, ОТР-3 и т.д.) является наиболее термодинамически устойчивый дальтонид.

4. Постепенное изменение состава внутри каждой ОТР приводит к тому, что меняется характер атомно-молекулярного взаимодействия, а это в свою очередь приводит к преобразованию пространственного расположения частиц. Количественно этот переход от одной кристаллической формации к другой отражается объемной структурной постоянной K_n, являющейся специфической величиной для каждой конкретной области. Для определения K_n используются структурные константы κ [8] одноразмерных (простые вещества) и разноразмерных (сложные вещества) частиц, характерных для примитивной - $k_{прим}$, тетраэдрической - $k_{тетраэд}$, октаэдрической - $k_{окт}$, ОЦК – $k_{ОЦК}$ и ГПУ - $k_{ГПУ}$ структур.

Разработанные математические модели базируются на имеющихся экспериментальных (справочных) данных [1-3, 9-12]. Значения C_p, S, $\Delta_f S$ выражены в Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta_f H$, $\Delta_f G$ – в кДж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Математическая модель расчета теплоемкости кристаллических соединений подтверждена многочисленными справочными данными на примерах оксидов *s-*, *p-* и *d*-элементов произвольного состава, а также на трехкомпонентных оксидных феррии хромишпинелях, ильменитах [6, 13]. Эта модель успешно использована при расчетах теплоемкости кристаллических нитридов марганца. В работе [14] была доказана возможность применения модели для случая, когда компонент А - твердое вещество, на примере карбидов хрома произвольного состава.

Расчет молярной теплоемкости для соединения любого состава в пределах одной ОТР (если компонент А при стандартных условиях - кристаллическое вещество) проводится по уравнению:

$$C_p^{-1}(MeA_x) = C_p^{-1}(КО) \pm \frac{x - x_{КО}}{K_n\left[x_n C_p(A) + C_p(КО)\right]}, \quad (1)$$

где $C_p(КО)$ – молярная теплоемкость кристаллообразующего вещества; $x_{КО}$ и x – мольная доля

компонента А в КО и в рассматриваемом соединении соответственно; x_n – координата внешней границы рассматриваемой ОТР.

Для расчетов уравнение (1) приводится к виду:

$$C_p^{-1}(\mathrm{MeA}_x) = a_C \pm b_C x\,. \qquad (2)$$

Совместное решение ур. (2) для смежных областей дает возможность аналитически определить координаты их границ.

В табл. 1 приведены исходные справочные данные для силицидов хрома, являющиеся опорными для проверки математических моделей. Из анализа кристаллических структур силицидов хрома следует, что диаграмма $C_p^{-1} - x$ должна состоять из двух ОТР.

Первая ОТР: $Cr - Cr_4Si_3$ (переход структуры: ОЦК → тетрагональная);

вторая ОТР: $Cr_4Si_3 - CrSi_2$ (тетрагональная → ГПУ).

ОТР-1: $Cr - Cr_4Si_3$ ($x = 0 \div 0{,}75$). КО – Cr

Переходу от Cr (ОЦК) к Cr_4Si_3 (кубич.) соответствует объемная структурная постоянная

$$K_1 = k_{\text{ОЦК-2}} \cdot k_{\text{кубич.-4}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = 2\left(\sqrt{3}-1\right)\cdot\frac{1}{8}\cdot 6 = 1{,}09808\,.$$

Из анализа взаимосвязи структура–состав (табл. 1, колонки 1 и 2) следует, что граница раздела ОТР проходит через состав Cr_4Si_3 ($CrSi_{0,75}$), где происходит изменение кристаллических сингоний. Однако для Cr_4Si_3 данные отсутствуют, поэтому используется величина $C_p^0(Cr_5Si_3)$.

Ур. (1) для данной области принимает вид:

$$C_p^{-1}(\mathrm{CrSi}_x) = C_p^{-1}(\mathrm{Cr}) - \frac{x-0}{K_1\left[x_n C_p(\mathrm{Si}) + C_p(\mathrm{Cr})\right]},$$

$(x_n = 0{,}6)$. (3)

После подстановки численных величин в ур. (3):

$$C_p^{-1}(\mathrm{CrSi}_x) = 0{,}04246 - \frac{x}{1{,}09808\left(0{,}6\cdot 20{,}042 + 23{,}550\right)};$$

$$C_p^{-1}(\mathrm{CrSi}_x) = 0{,}04246 - 0{,}05729x\,. \qquad (4)$$

ОТР-2: $Cr_4Si_3 - CrSi_2$. ($x = 0{,}75 \div 2{,}0$). КО – CrSi

Переходу от Cr_4Si_3 (тетраг.) к $CrSi_2$ (ГПУ) соответствует комбинация линейных структурных констант

$$K_2 = k_{\text{тетраг}} \cdot k_{\text{ГПУ-6}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{1}{8}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}-1}\cdot 6 = 1{,}81066\,.$$

Для ОТР-2 расчетное ур. (1) принимает вид:

$$C_p^{-1}(\mathrm{CrSi}_x) = C_p^{-1}(\mathrm{CrSi}) - \frac{x - x_{\text{КО}}}{K_2\left[x_n C_p(\mathrm{Si}) + C_p(\mathrm{CrSi})\right]},$$

$(x_n = 2{,}0)$. (5)

После подстановки численных величин в ур. (5) получим:

$$C_p^{-1}(\mathrm{CrSi}_x) = 0{,}02217 - \frac{x-1{,}0}{1{,}81066\left(2{,}0\cdot 20{,}042 + 45{,}104\right)};$$

$$C_p^{-1}(\mathrm{CrSi}_x) = 0{,}02865 - 0{,}00648x\,. \qquad (6)$$

Результаты расчетов по ур. (4) и (5) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Совместное решение уравнений, описывающих зависимости обратной теплоемкости от соста-

Таблица 1

Стандартные молярные теплоемкости C_p силицидов хрома

№	Вещество	Структура, [2, 9, 11]	C_p, [2, 3, 10]	C_p^{-1}	C_p^{-1}, ур. (4), (6)	C_p, расч.
	1	2	3	4	5	6
1	Si	ГЦК-4 (алмаз)	20,042±0,042			
2	Cr	ОЦК-2 (α-Fe)	23,550±0,126	0,04246		
3	Cr_3Si $CrSi_{0,33333}$	кубич.-4 (Cr_3Si)	88,282±0,460 29,427	0,03398	0,03393	88,426 29,475
4	Cr_2Si $CrSi_{0,5}$	кубич.-4 (CaF_2)			0,02966	67,431 33,715
5	Cr_5Si_3 $CrSi_{0,6}$	тетрагон. (W_5Si_3)	184,389±0,920 36,878	0,02712	0,02710	184,502 36,900
6	Cr_4Si_3 $CrSi_{0,75}$	тетраг.			0,02379	168,138 42,034
7	CrSi	кубич.-4 (FeSi)	45,104±0,251	0,02217	0,02217	45,106
8	Cr_3Si_4 $CrSi_{1,33333}$	куб.-8 ($MgAl_2O_4$)			0,02001	149,925 49,975
9	Cr_2Si_3 $CrSi_{1,5}$	ГПУ-8 (Mn_2O_3)			0,01893	105,652 52,826
10	$CrSi_2$	ГПУ-6 (α-SiO_2)	63,597±0,335	0,01572	0,01569	63,735

ва силицидов хрома для граничащих областей твердых растворов, позволяет аналитически определить состав границы между ОТР. Так, из ур. (4) и (6) находим состав, отвечающий границе между ОТР-1 и ОТР-2 $x_{1-2} = 0{,}72228$, что близко к составу предположенного Cr_4Si_3 ($CrSi_{0,75}$).

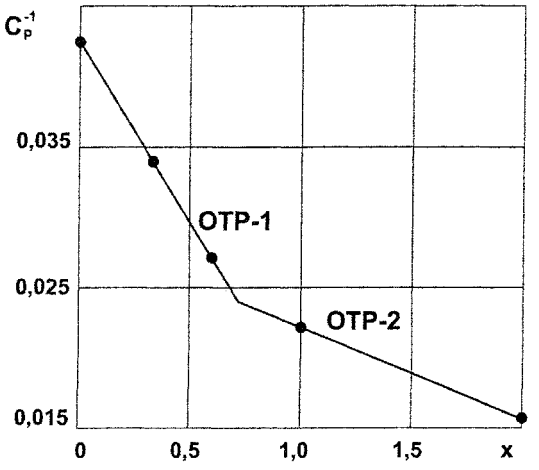

Рис. 1. Зависимость обратной теплоемкости силицидов хрома ($CrSi_x$) от состава (• – эксперимент, ⎯ – расчет)

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ

Одной из важнейших термодинамических и теплотехнических характеристик веществ является энтропия. Наибольший теоретический и практический интерес представляет расчет энтропии веществ, находящихся в конденсированном состоянии, так как для веществ в газовой фазе вопрос решен методами статистической физики.

Основные положения предлагаемой математической модели [15].

1. Абсолютная энтропия сложного вещества складывается из двух независимых величин: ΔS_m (от *mass)*, связанной с массой и ΔS_{in} (от *interaction)*, определяемой межчастичным взаимодействием:

$$S = \Delta S_m + \Delta S_{in}. \qquad (7)$$

Массовая составляющая энтропии рассчитывается по уравнению:

$$\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M, \qquad (8)$$

где R - универсальная газовая постоянная; M - относительная атомная (молекулярная) масса, отнесенная к одному молю металла. ΔS_{in} рассчитывается как разность известных величин S и ΔS_m.

2. Обратная величина ΔS_{in} бинарного вещества равна сумме обратных величин компонентов с учетом состава и кристаллических структур. В общем виде расчетное уравнение зависимости ΔS_{in}^{-1} от x (для случая, когда компонент А при стандартных условиях - кристаллическое вещество) выглядит [14]:

$$\Delta S_{in}^{-1}(\mathrm{MeA}_x) = \Delta S_{in}^{-1}(\mathrm{KO}) \pm$$

$$\pm \frac{x - x_{\mathrm{KO}}}{K_n\left[x_n \Delta S_{in}(\mathrm{A}) + \Delta S_m(\mathrm{KO})\right]}. \qquad (9)$$

Для расчетов ур. (9) приводится к более удобному виду:

$$\Delta S_{in}^{-1}(MeA_x) = a_S \pm b_S x. \qquad (10)$$

Совместное решение ур. (10) для смежных областей дает возможность аналитически определить координаты их границ.

В табл. 2. приведены исходные данные для расчетов стандартной энтропии для соединений в системе Cr-Si. Анализ имеющейся информации показывает, что в рассматриваемой системе существует три области твердых растворов.

Таблица 2

Молярная энтропия силицидов хрома при стандартных условиях

№	Вещество	Структура	S, [2, 3, 10, 11]	ΔS_m, ур. (8)	ΔS_{in}^{-1}	ΔS_{in}^{-1}, ур. (12, 14, 16)	S, ур. (7)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Si	ГЦК-4 (алмаз)	18,859±0,034	13,865			
2	Cr	ОЦК-2 (α-Fe)	23,604±0,209	16,426	0,13931		
3	Cr_3Si $CrSi_{0,33333}$	кубич.-4 (Cr_3Si)	95,814±1,464 31,938	17,114	0,06746	0,06733±0,00014	95,902±0,089 31,968±0,030
4	Cr_2Si $CrSi_{0,5}$	кубич.-4 (CaF_2)		17,420		0,05998	68,181 34,091
5	Cr_5Si_3 $CrSi_{0,6}$	тетрагон. (W_5Si_3)	177,402±3,138 35,480	17,593	0,05591	0,05550	178,056 35,611
6	Cr_4Si_3 $CrSi_{0,75}$	тетраг.		17,840		0,04877	153,374 38,344
7	CrSi	кубич.-4 (FeSi)	45,020±0,837	18,221	0,03732	0,03744±0,00012	44,932±0,085
8	Cr_3Si_4 $CrSi_{1,33333}$	куб.-8 ($MgAl_2O_4$)		18,681		0,03404	144,180 48,060
9	Cr_2Si_3 $CrSi_{1,5}$	ГПУ-8 (Mn_2O_3)		18,893		0,03240	99,520 49,760
10	$CrSi_2$	ГПУ-6 (α-SiO_2)	55,647±1,046	19,471	0,02764	0,02747	55,870

ОТР-1: Cr – Cr_3Si (x = 0÷0,33333). КО – Cr

В этой ОТР по мере внедрения кремния в кристаллическую решетку металла происходит переход от структуры ОЦК-2 (Cr) к кубической структуре (Cr_3Si). Вероятно, это вещество находится на границе между областями твердых растворов. Для ОЦК-2 структурная константа $k_{\text{ОЦК}-2} = \frac{1}{12\left(\sqrt{2}-1\right)}$, для кубической $k_{\text{куб.}-2} = \frac{3\sqrt{3}}{8}$. Объемная структурная постоянная ОТР-1:

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}-2} \cdot k_{\text{куб.}-2} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{1}{12\left(\sqrt{2}-1\right)} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 4 = 0,52269$$

(координационное число $\kappa_{\text{КЧ}} = 4$).

Ур. (9) принимает вид:

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = \Delta S_{in}^{-1}\left(\text{Cr}\right) - \frac{x-0}{K_1\left[x_n \Delta S_{in}\left(\text{Si}\right) + \Delta S_{in}\left(\text{Cr}\right)\right]}. \quad (11)$$

После подстановки ур. (10) окончательно примет вид:

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = 0,13931 - \frac{x}{0,52269\left[0,33333 \cdot 4,994 + 7,178\right]},$$

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = 0,13931 - 0,21636x. \quad (12)$$

ОТР-2: Cr_3Si – CrSi (x = 0,33333÷1,0). КО – Cr_3Si

Во второй области твердых растворов переходу от кубической структуры, содержащей два атома в элементарной ячейке ($k_{\text{куб.}-2} = \frac{3\sqrt{3}}{8}$), к кубической с четырьмя атомами в ячейке ($k_{\text{куб.}-4} = \frac{\sqrt{3}}{4}$) отвечает объемная структурная постоянная

$$K_2 = k_{\text{куб.}-2} \cdot k_{\text{куб.}-4} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 1,12500$$

(координационное число $\kappa_{\text{КЧ}} = 4$).

В качестве КО используем Cr_3Si, тогда расчетное ур. (9) примет вид:

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = \Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_{0,33333}\right) - \frac{x-0,33333}{K_2\left[x_n \Delta S_{in}\left(\text{Si}\right) + \Delta S_{in}\left(\text{CrSi}_{0,333333}\right)\right]}. \quad (13)$$

После подстановки численных величин уравнение (13) преобразуется к виду:

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = 0,06746 - \frac{x-0,33333}{1,12500\left[1,0 \cdot 4,994 + 14,824\right]},$$

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = 0,08241 - 0,04485x. \quad (14)$$

ОТР-3: CrSi – $CrSi_2$ (x = 1,0÷2,0). КО – CrSi

В третьей области твердых растворов наблюдается переход от кубической структуры, содержащей в элементарной ячейке 4 атома ($k_{\text{куб.}-4} = \frac{8\sqrt{2}}{3}$), к структуре ГПУ ($k_{\text{ГПУ}-6} = \frac{\sqrt{3}-1}{6}$) отвечает объемная структурная постоянная

$$K_3 = k_{\text{куб.}-4} \cdot k_{\text{ГПУ}-6} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}-1}{6} \cdot 6 = 2,76074$$

(координационное число $\kappa_{\text{КЧ}} = 6$).

В рассматриваемой ОТР в качестве кристаллообразующего выбран силицид хрома CrSi, тогда основное уравнение модели (9) примет вид:

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = \Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}\right) - \frac{x-1,0}{K_3\left[x_n \Delta S_{in}\left(\text{Si}\right) + \Delta S_{in}\left(\text{CrSi}\right)\right]}. \quad (15)$$

После подстановки численных величин уравнение (15) преобразуется в:

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = 0,03732 - \frac{x-1,0}{2,76074\left[2,0 \cdot 4,994 + 26,799\right]},$$

$$\Delta S_{in}^{-1}\left(\text{CrSi}_x\right) = 0,04717 - 0,00985x. \quad (16)$$

Вычисленные значения ΔS_{in}^{-1} и S представлены на рис. 2. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными величинами (табл. 2).

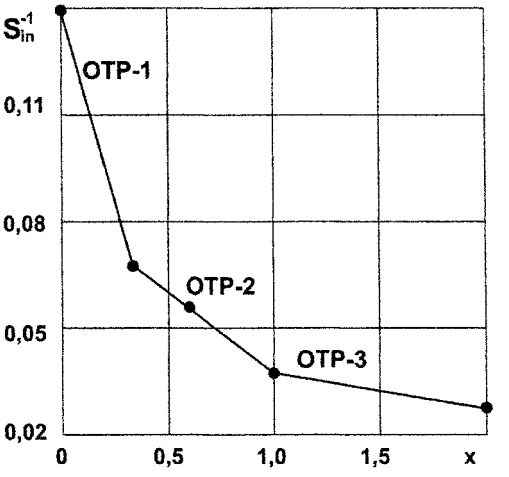

Рис. 2. Зависимость обратной энтропии взаимодействия силицидов хрома ($CrSi_x$) от состава (• – эксперимент, ▬ – расчет)

Совместное решение ур. (12) и (14), (14) и (16) подтверждает правильность выбора границ между ОТР: $x_{1-2} = 0,33176$, $x_{2-3} = 1,00686$.

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Наряду с теплоемкостью и энтропией в технической и химической термодинамике важнейшими характеристиками являются энтальпия и энергия Гиббса. В основу разработанной модели расчета $\Delta_f H_{298}^0\left(\text{MeA}_x\right)$ положены универсальные правила линейной аппроксимации [16], предло-

женные автором для проверки известных, определения неизвестных термических характеристик и их внутреннего согласования.

1. Согласно предлагаемой модели [18, 19] стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^0_{298}(\mathrm{MeA}_x)$ выражается как удельная величина h (удельная энтальпия):

$$h = \frac{-\Delta_f H^0_{298}}{\Sigma z}. \qquad (17)$$

Коэффициент Σz равен сумме ядерных зарядов z (порядковых номеров элементов) с учетом состава соединения.

2. Зависимость h от состава в рамках одной ОТР можно описать линейным уравнением вида:

$$h = a_h + K_n x. \qquad (18)$$

Графически эта зависимость имеет вид ломаной прямой. Координаты точек перелома отвечают составам границ между областями твердых растворов. Так как для каждой ОТР объемная структурная постоянная K_n имеет свое численное значение, определяемое сочетанием структурных констант веществ на границах ОТР, то координаты самих границ определяются совместным решением соответствующих уравнений (18) для соседних областей.

В табл. 3 приведены справочные значения стандартных энтальпий образования для четырех силицидов. Информация, содержащаяся в табл. 3, а также анализ характера зависимости $S_m^{-1}(x)$ показывают, что для исследуемой системы диаграмма $h - x$ так же должна содержать три ОТР с теми же границами или близкими к ним [17, 18].

ОТР-1: Cr – Cr_3Si (x = 0÷0,33333). КО – Cr

В этой ОТР по мере внедрения кремния происходит переход от структуры ОЦК (Cr) к кубической структуре (Cr_3Si). Для ОЦК структурная константа $k_{\text{ОЦК}-2} = \frac{2\sqrt{3}}{4}$, для кубической – $k_{\text{куб.}-4} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$, координационное число $\kappa_{\text{КЧ}} = 6$. Объемная структурная постоянная ОТР-1:

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = 2\frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot 6 = 4,77297.$$

По определению первая область начинается с $x = 0$, следовательно, основное уравнение модели расчета стандартной энтальпии образования (ур. (18)) приводится к более простому виду:

$$h_1(\mathrm{CrSi}_x) = 4,77297x \qquad (19)$$

ОТР-2: Cr_3Si – Cr_5Si_3 (x = 0,33333÷0,6). КО – Cr_5Si_3

В этой области в качестве КО используем Cr_5Si_3. При переходе от кубической структуры, содержащей четыре атома в элементарной ячейке ($k_{\text{куб.}-4} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$) к ГПУ ($k_{\text{ГПУ}-4} = \frac{\sqrt{3}}{4}$) объемная структурная постоянная второй области

$$K_2 = k_{\text{куб.}-4} \cdot k_{\text{ГПУ}-4} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 1,59099$$

(координационное число $\kappa_{\text{КЧ}} = 4$).

Ур. (18) окончательно принимает вид:

$$h_2(\mathrm{CrSi}_x) = 1,06066 + 1,59099x \qquad (20)$$

Результаты расчетов по ур. (19) и (20) представлены в табл. 3 и на рис. 3. Их совместное позволяет определить границу между областями ОТР-1 и ОТР-2: $x_{1-2} = 0,33333$, что точно отвечает составу $CrSi_{0,33333}$ (Cr_3Si).

Таблица 3

Стандартная энтальпия образования силицидов хрома $CrSi_x$

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H$, [1–3, 10, 12]	$z(\mathrm{CrSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$, ур. (19)–(21)	$-\Delta_f H$, ур. (17)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Cr	ОЦК (α-Fe)	0	24,0	0	0	0
2	Cr_3Si $CrSi_{0,33333}$	куб.-2 ($CrSi_3$)	138,072±6,276 46,024	28,66667	1,60549	1,59099	136,824 45,608
3	Cr_2Si $CrSi_{0,5}$	куб.-4 (CaF_2)	–	31,0		1,85616	115,082 57,541
4	Cr_5Si_3 $CrSi_{0,6}$	ГПУ-4 (W_5Si_3)	326,352±6,092 65,270	32,4	2,01451	2,01525	326,470 65,294
5	Cr_4Si_3 $CrSi_{0,75}$	куб.-4 (Th_3P_4)	–	34,5		1,92339	265,428 66,357
6	CrSi	куб.-4 (FeSi)	71,128±6,276	38	1,87179	1,77030	67,271
7	Cr_3Si_4 $CrSi_{1,33333}$	куб.-8 ($MgAl_2O_4$)	–	42,66667		1,56618	200,472 66,824
8	Cr_2Si_3 $CrSi_{1,5}$	ГПУ-2 (NiAs)	–	45		1,46412	131,770 65,885
9	$CrSi_2$	ГПУ-3 ($CrSi_2$)	59,831±4,184	52	1,15060	1,15793	60,212

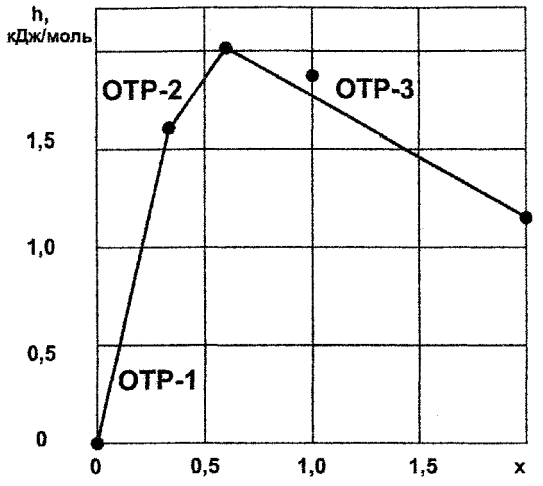

Рис. 3. Зависимость стандартной удельной энтальпии образования силицидов хрома ($CrSi_x$) от состава (• – эксперимент, ▬ – расчет)

ОТР-3: Cr_5Si_3 – $CrSi_2$ (x = 0,6÷2,0)

При переходе от структуры Cr_5Si_3 ($k_{ГПУ-4} = \frac{\sqrt{3}}{4}$) к структуре, в которой кристаллизуется соединение $CrSi_2$ ($k_{ГПУ-8} = \frac{1}{2\sqrt{2}}$) объемная структурная постоянная для третьей области

$$K_3 = k_{ГПУ-4} \cdot k_{ГПУ-8} \cdot \kappa_{КЧ} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot 4 = 0,61237$$

(координационное число $\kappa_{КЧ} = 4$).

Ур. (18) для третьей области окончательно принимает вид:

$$h_3\left(CrSi_x\right) = 2,38267 - 0,61237x\,. \qquad (21)$$

Результаты расчетов по ур. (21) также приведены в табл. 3 и на рис. 3. На рисунке 3 привлекает внимание явное «выпадение» из зависимости силицида CrSi, однако расчетная величина $\Delta H^0_{298}(CrSi)$ не выходит за границы доверительного интервала справочного значения.

Решая совместно ур. (20) и (21), определим границу между ОТР-2 и ОТР-3: $x_{2-3} = 0,599997$, что практически отвечает составу граничного соединения – силицида Cr_5Si_3 ($CrSi_{0,6}$).

СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ

Энергия Гиббса (свободная энергия) ΔG является одной из важнейших термодинамических характеристик. Особая роль ей отводится в химической термодинамике, так как величина и знак ΔG позволяют судить о состоянии системы – о ее положении относительно равновесия. Расчет $\Delta_f G$ проводился по уравнению Гиббса. Применительно к стандартным условиям образования сложного вещества уравнение выглядит:

$$\Delta_f G^0_{298} = \Delta_f H^0_{298} - T\Delta_f S^0_{298}\,. \qquad (21)$$

Для определения энтропии образования вещества использовали свойства *P*-потенциала [19], что позволило согласовать величины $\Delta_f H$ и $\Delta_f G$ соединений:

$$P = \Delta_f S^0_T - S^0_T\,, \qquad (22)$$

$$P\left(Me_yA_z\right) = yP(Me) + zP(A) =$$

$$= -yS(Me) - zS(A)\,. \qquad (23)$$

Очевидно, что удельная энергия Гиббса *g*

$$g = -\frac{\Delta_f G}{\Sigma z} \qquad (24)$$

подобно удельной энтальпии *h*, образует такие же

Таблица 4

Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0_{298}$ силицидов хрома $CrSi_x$

№	Вещество	$\Delta_f G^0_{298}$, [2, 3, 12]	S^0_{298}, (табл. 2)	–*P*, ур. (23)	$\Delta_f S^0_{298}$ ур. (22)	$\Delta_f H^0_{298}$, (табл. 3)	*g*, ур. (24)	$\Delta_f G^0_{298}$, ур. (21)
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Cr	0	23,604±0,209	23,604	0	0	0	0
2	Cr_3Si $CrSi_{0,33333}$	−137,134	95,991	−89,671	6,320	−136,824	1,6129	−138,707
3	Cr_2Si $CrSi_{0,5}$	–	68,182	−66,067	2,115	−115,082	1,8663	−115,712
4	Cr_5Si_3 $CrSi_{0,6}$	−328,662	178,055	−174,597	3,458	−326,47	2,0216	−327,500
5	Cr_4Si_3 $CrSi_{0,75}$	–	153,376	−150,993	2,383	−265,428	1,9285	−266,138
6	CrSi	−71,889	44,847	−42,463	2,384	−67,271	1,7890	−67,981
7	Cr_3Si_4 $CrSi_{1,33333}$	–	144,18	−146,248	−2,068	200,472	1,5614	−199,856
8	Cr_2Si_3 $CrSi_{1,5}$	–	99,52	−103,785	−4,265	131,77	1,4500	−130,499
9	$CrSi_2$	−58,734	55,87	−61,322	−5,452	60,212	1,1267	−58,587

области твердых растворов. Зависимости $h(x)$ и $\Delta S_{in}^{-1}(x)$ внутри ОТР являются линейными функциями состава, следовательно, и зависимость $g(x)$ должна иметь аналогичный линейный характер:

$$g = a_g + K_n x . \qquad (25)$$

Координаты границы между областями твердых растворов определяются совместным решением соответствующих уравнений (25) для сопряженных областей. В точках, отвечающих составам границ, наблюдаются излом $g = f(x)$.

Результаты расчетов P-потенциала и энтропий образования силицидов хрома приведены в табл. 4. По уравнению (21) с использованием полученных ранее S^0_{298} и $\Delta_f H^0_{298}$ (табл. 2, 3) рассчитаны $\Delta_f G^0_{298}$ силицидов хрома, также представленные в табл. 4.

В табл. 4 приведены значения удельной энергии Гиббса g, а на рис. 4 графически представлена ее зависимость от состава. Определение аналитического вида зависимостей $g(x)$ для каждой из трех выделенных ОТР, позволяет рассчитать $\Delta_f G^0_{298}$ для любых соединений, лежащих по составу в этой области.

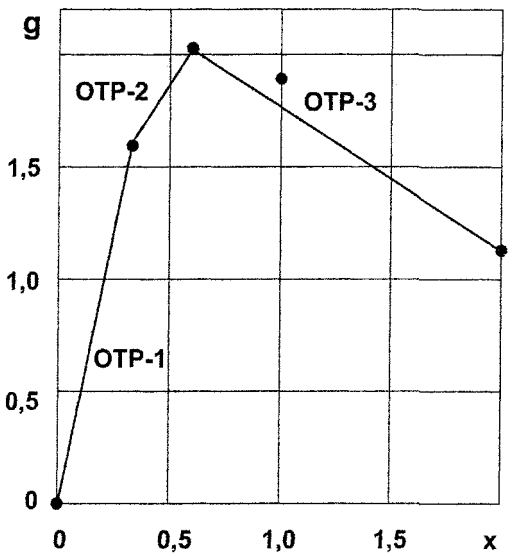

Рис. 4. Зависимость стандартной удельной энергии Гиббса образования от состава силицидов хрома ($CrSi_x$) (• – эксперимент, ▬ – расчет)

Выводы

1. Разработаны математические модели расчета молярных теплоемкости, энтропии, энтальпии образования и энергии Гиббса образования при стандартной температуре для бинарных соединений, в которых оба компонента при стандартных условиях находятся в кристаллическом состоянии.

2. Корректность разработанных математических моделей расчета подтверждена согласием с имеющимися справочными данными по кристаллическим силицидам хрома.

3. Использование уравнений моделей позволяет рассчитывать значения термодинамических функций для бинарных соединений произвольного состава при стандартной температуре.

Литература

1. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 2. Металлкислородные соединения силикатных систем/ НА. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь и др. - Л.: Наука, 1969. - 372 с.

2. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо СИ. Металлургия хрома. - М.: Металлургия, 1965. - 183 с.

3. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/ УД Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцов и др.; Под общ. ред. д.т.н. А.П. Зефирова. - М.: Атомиздат, 1965. - 460 с.

4. Термодинамические свойства силицидов хрома/ В.Н. Еременко, Г.М. Лукашенко, В.Р. Сидорко и др.// Порошковая металлургия, 1972. - № 7. - С. 61-65.

5. Кремний и его сплавы/ В.М. Денисов, С А. Истомин, О.И. Подкопаев и др. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. -467 с.

6. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Теплоемкость кристаллических оксидов. Монография. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. - 84 с.

7. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Сравнительный анализ приближенных методов расчета абсолютной энтропии на примере оксидов d-элементов IV периода// Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 2005. - Вып. 4(30).-С. 41-45.

8. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. - М.: ПИЛ, 1962. - Кн. 1, 2. - 1148 с.

9. Химическая энциклопедия. — М.: СЭ - БРЭ. - 1988-1998. - Т. 1-5.

10. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып.; Под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР. - ВИНИТИ. - 1974. - Вып. VII (Т. 2). - 343 с.

11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ Под ред. проф. Я.С. У майского. -М.: ГИФМЛ, 1961. - 863 с.

12. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып./ Под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР. - ВИНИТИ, 1972. - Вып. VI. - 369 с.

13. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C^0 нестехиометрических соединений// Известия ЧНЦ УрО РАН. - 2003. - Вып. 4(21). - С. 38-42.

14. Груба О.Н, Рябухин А.Г. Стандартные теплоемкости и энтропии карбидов хрома переменного состава// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». — 2005. — Вып. 6. - № 10(50). - С. 3-8.

75. *Рябухин А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2005. - Вып. 6. -№ 6(46). - С. 179-186.*

16. Моисеев Г.К. О возможности согласования стандартных энтальпий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем/ Г.К. Моисеев, НА. Ватолин// Доклады РАН, 1999. - Т. 2.; 367/2. - С. 208-214.

17. Рябухин А.Г. Математическая модель расчета энтальпии образования оксидов// Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 2005. - Вып. 4(30). - С. 31-35.

18. Рябухин А.Г., Груба ОН. Расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава// Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия». - 2005. - № 10(50). - Вып. 6. - С 9-13.

19. Рябухин А.Г. Р-потенциал// Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 1999. - Вып. 3. - С. 23-25.