

02.00.04  
5 115

На правах рукописи

Стенников Михаил Анатольевич

*Стенников*

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ  
*d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Челябинск – 2005

Работа выполнена на кафедре физической химии Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – заслуженный работник ВШ РФ,  
почетный химик РФ  
доктор химических наук, профессор  
Рябухин А.Г.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Песин Л.А.,  
доктор технических наук,  
профессор Воронцов Б.С.

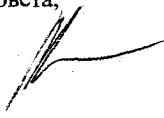
Ведущая организация – Научно-исследовательский институт металлургии  
(г. Челябинск).

Защита диссертации состоится 16 июня 2005 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, зал заседаний диссертационного совета (ауд. 1001).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Автореферат разослан 15 мая 2005 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор



Б.Р. Гельчинский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В современной науке и технике все более широкое применение находят  $d$ -элементы, а также их оксиды. Однако, несмотря на возрастающую важность этих соединений, их физико-химические свойства изучены недостаточно. Теплоемкость является одним из важнейших термических свойств соединения. Она позволяет рассчитывать изменение термодинамических функций: энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Это дает возможность предсказывать направление протекания химического процесса и, как следствие, химическое поведение оксида при различных термодинамических условиях.

**Цель работы.** Разработать математическую модель расчета теплоемкости оксидов  $d$ -элементов произвольного состава, описывающую имеющиеся экспериментальные данные с точностью, не превышающей ошибки эксперимента и позволяющую предсказывать температурные зависимости теплоемкости оксидов любого состава, исходя из температурных зависимостей теплоемкости кислорода и устойчивого (реперного) оксида того же элемента, имеющего известный состав и структуру.

**Научная новизна.** Теоретически обоснована и подтверждена имеющимися справочными данными математическая модель теплоемкости оксидов  $d$ -элементов произвольного состава.

**Практическая значимость.** Разработанная методика позволяет определять теплоемкость и ее температурную зависимость для оксидов  $d$ -элементов переменного состава.

**Апробация работы.** Материалы диссертации доложены на 4 конференциях: «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2004 г.), «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2004 г.), «Современные проблемы электрометаллургии стали и ферросплавов» (Челябинск, 2004 г.), «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, 2004 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 статей, 4 тезисов докладов и монография (в соавторстве с А.Г. Рябухиным).

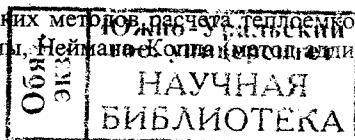
**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы (48 наименований). Работа изложена на 107 страницах и включает 56 таблиц, 18 рисунков и 3 приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана новизна и актуальность работы, очерчена область возможного применения результатов.

В первой главе приведен краткий обзор основных методов расчета теплоемкости. Рассмотрены квантово-теоретические модели Эйнштейна, Дебая и Тарасова

Представлен обзор основных эмпирических методов расчета теплоемкости: Ивановой, Кубашевского, Эрдоса и Черны, Неймана, Коппа и Готтсали



тивности), инкрементов и сравнительного анализа (метод Карапетьянца). Проведены расчеты теплоемкостей оксидов  $d$ -элементов и некоторых модельных веществ (галидов щелочных металлов, оксидов в фторидов металлов ПА группы и т.д.) по рассмотренным эмпирическим методикам, в результате чего установлена их непригодность для проведения точных расчетов.

Во второй главе приведен обзор основных типов диаграмм состояния: штрих-диаграммы, диаграммы температура – состав.

В третьей главе изложены основные положения разработанной модели.

Диаграмма состояния теплоемкость – состав делится на области твердых растворов. Первая область твердых растворов включает в себя составы от металла до внешней границы гомогенности стехиометрического соединения с низшей степенью окисления металла, вторая – от границы первой области твердых растворов до соединения с высшей степенью окисления металла, существующем в кристаллическом состоянии при рассматриваемых условиях. Введено понятие кристаллообразующего компонента. В первой области кристаллообразующим компонентом является металл, во второй – любой устойчивый оксид со степенью окисления металла большей двух.

Так как образование химической связи обусловлено электростатическим взаимодействием электронов соответствующих атомов или ионов, приводящим к формированию кристаллических структур, то теплоемкость соединения зависит не только от природы образующих его веществ, но и от кристаллической структуры и электронного строения атомов или ионов. Для описания этого взаимодействия введена структурная постоянная  $k$ , учитывающая структуру кристаллообразователя (К.О.) и степень заполнения структурных позиций противоионами. Кроме того, в коэффициент  $k$  в качестве сомножителей входят величины, учитывающие степень заполнения вакантных позиций в кристаллической решетке и электронное строение атомов (ионов).

Математическое выражение модели в первой области твердых растворов имеет вид

$$\frac{1}{C_p^0(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p^0(\text{К.О.})} - \frac{x}{C_p^0(\text{Me}) + \frac{1}{2}C_p^0(\text{O}_2) + kC_p^0(\text{К.О.})} \quad (1)$$

Для второй области твердых растворов основное уравнение имеет вид

$$\frac{1}{C_p^0(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p^0(\text{К.О.})} - \frac{x - x(\text{К.О.})}{C_p^0(\text{К.О.}) + \frac{1}{2}C_p^0(\text{O}_2) + k_1C_p^0(\text{К.О.})} \quad (2)$$

где  $x$  – число молей кислорода в оксиде, приходящееся на 1 моль металла,  $k_1$  – структурная постоянная второй области твердых растворов, зависящая от выбора кристаллообразователя. Совместное решение уравнений (1) и (2) относительно  $x$  позволяет определить состав, отвечающий границе твердых растворов. Теплоемкость оксида, отвечающую этому составу, можно найти по любому из уравнений.

Структурные постоянные и их комбинации не зависят от температуры, а теплоемкости простых веществ и стехиометрических соединений являются сложными функциями температуры, обычно описываемые температурными полиномами. Использование разработанной модели позволяет построить диаграммы  $C_p - x$  при различных температурах с учетом кристаллических структур всех компонентов рассматриваемых систем.

Установлен физический смысл структурной постоянной  $k$ . Величина рентгеновской плотности  $\gamma$  связана с линейным параметром решетки простых веществ  $a$  соотношением

$$\gamma = \frac{A}{ka^3 N_A} \quad (3)$$

Проведены расчеты, подтверждающие справедливость соотношения (3) для простых веществ ( $\alpha$ -Fe, Al,  $\alpha$ -Co, Si). На примере бинарных соединений (простые оксиды со структурой CsCl (ОЦК), NaCl (ГЦК), ZnS (сфалерит) и т.д.) показано, что величины  $k$  имеют иные численные значения, отличающиеся от  $k$  простых веществ. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчетов удельной массы некоторых оксидов состава  $Me_2O_3$ , кристаллизующиеся в ромбоэдрической структуре  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Для этой структуры  $\alpha=0,4$ ,

$$k = \frac{9}{2} \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 4,89898 \text{ и } \alpha^3 k = 0,313535.$$

Таблица 1

Удельная масса оксидов  $Me_2O_3$  со структурой  $\alpha$ - $Al_2O_3$

№	Me	M	$\frac{M}{N_A} \cdot 10^{24}$	$d, \text{ \AA}$	$\gamma, \text{ г·см}^{-3}$ расчет	$\gamma, \text{ г·см}^{-3}$
1	Al	101,9613	169,3134	5,140	3,9804	3,98
2	Cr	151,9904	252,3900	5,372	5,1924	5,19
3	Fe	159,6922	265,1794	5,4243	5,2993	5,30
4	V	149,8812	248,8875	5,441	4,9056	4,91
5	Rh	253,8092	421,4668	5,481	8,1093	8,11
6	Ti	143,7582	238,7199	5,381	4,5905	4,59

Результаты расчетов рентгеновской плотности по этой методике хорошо согласуются с данными пикнометрических измерений.

Обратный расчет  $k$  по  $\gamma$  для химических соединений показывает его отличие от  $k$  для простых веществ.

Для подтверждения правильности модели произведены расчеты стандартных теплоемкостей оксидов IVB – VIIIВ групп Периодической системы: Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, V; Mn, Tc, Re; Fe, Ru, Os; Ni, Pd, Pt.

Так, например Ti, Zr и Hf при стандартных условиях кристаллизуются в гексагональной структуре (Mg), их низшие оксиды  $MeO$  – в структуре NaCl,  $Me_2O_3$  – в гексагональной структуре типа  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , а  $MeO_2$  – в тетрагональной структуре или в структуре  $CaF_2$  (флюорит).

Для первой области твердых растворов Me – O обобщенная структурная постоянная, являясь комбинацией констант для структуры ГПУ и ГЦК, составляет  $k = \frac{1}{1 + \sqrt{3}/4} = 0,697831$ . Уравнения для теплоемкостей оксидов в первой области твердых растворов

$$\frac{1}{C_p^0(\text{TiO}_x)} = 0,039807 - 0,014766x; \quad (4)$$

$$\frac{1}{C_p^0(\text{ZrO}_x)} = 0,039413 - 0,014653x; \quad (5)$$

$$\frac{1}{C_p^0(\text{HfO}_x)} = 0,038836 - 0,014475x. \quad (6)$$

Во второй области твердых растворов кристаллообразующим является наиболее устойчивый оксид  $\text{MeO}_2$ . Сочетание гексагональных и тетрагональных структурных постоянных дает  $k_1 = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2} = 2,177324$ . Уравнение для расчета теплоемкости в этой области имеет следующий вид:

$$\frac{1}{C_p^0(\text{TiO}_x)} = 0,028310 - 0,005077x; \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_p^0(\text{ZrO}_x)} = 0,027419 - 0,004925x; \quad (8)$$

$$\frac{1}{C_p^0(\text{HfO}_x)} = 0,025944 - 0,004672x. \quad (9)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2–5. В верхних строках приведены экспериментально определенные (справочные) значения, в нижних строках – рассчитанные по уравнениям (4)–(9). На рис. 1 результаты расчетов для системы Ti – O представлены графически. Справочные данные обозначены прямоугольными маркерами, расчетные – круглыми.

Таблица 2

Теплоемкости оксидов Ti, Zr и Hf

№	Me	$C_p^0$						
		Me	MeO	MeO <sub>4/3</sub>	MeO <sub>1,5</sub>	MeO <sub>1,75</sub>	MeO <sub>2</sub>	MeO <sub>2(1-II)</sub>
1	Ti	25,121	39,984	50,724	48,324	51,500	55,078	—
		± 0,084	± 0,209	46,424	± 0,209	± 0,209	± 0,209	44,912
2	Zr	25,372	—	—	—	53,172	56,920	—
		± 0,209	40,384	47,956	49,921	± 0,084	± 0,293	46,848
3	Hf	25,749	—	—	—	56,271	60,240	—
		± 0,126	41,063	50,724	52,804	± 0,209	± 0,419	50,493

Таблица 3

## Теплоемкости оксидов Ti

x	0,1	0,2	0,3	0,3333	0,4	0,6667	0,8
$C_p^0$	—	—	—	—	—	—	—
	26,089	27,135	28,267	28,666	29,499	33,377	35,724

x	0,9	1,01	1,1	1,2	1,22	1,25
$C_p^0$	—	40,193 $\pm 0,419$	—	—	—	—
	37,713	40,171	42,441	45,037	45,243	45,556

Таблица 4

## Теплоемкости оксидов Zr

x	0,079	0,16667	0,201	0,3333
$C_p^0$	26,140	27,049	27,422	28,961

Таблица 5

## Теплоемкости оксидов Hf

x	0,104	0,119	0,152	0,255
$C_p^0$	26,788	26,944	27,296	28,454

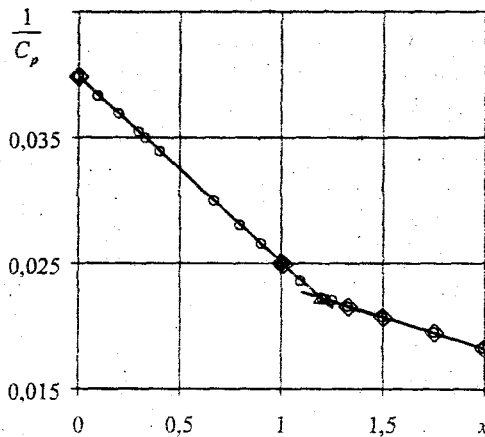


Рис. 1. Зависимость обратной величины стандартной молярной теплоемкости от состава оксида, отнесенной к одному моллю титана

Ванадий, ниобий и тантал находятся в VB группе Периодической системы и являются полными электронными аналогами ( $d^3s^2$ ). Эти металлы в стандартных условиях кристаллизуются в ОЦК структуре типа  $\alpha$ -Fe, их низшие оксиды MeO – в ГЦК структуре (NaCl),  $Me_2O_3$  – в гексагональной структуре типа  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , а  $MeO_2$  – в тетрагональной структуре или в структуре  $CaF_2$  (флюорит). Их высшие оксиды  $Me_2O_5$  кристаллизуются в ромбической структуре. В этом случае для первой области твердых растворов Me – O обобщенная структурная постоянная, являясь комбинацией констант для структур ОЦК и ГЦК, составляет  $k = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,154701$ . Уравнения для теплоемкостей оксидов в первой области твердых растворов

$$\frac{1}{C_p^0(VO_x)} = 0,040850 - 0,014829x; \quad (10)$$

$$\frac{1}{C_p^0(NbO_x)} = 0,040925 - 0,014850x; \quad (11)$$

$$\frac{1}{C_p^0(TaO_x)} = 0,039414 - 0,014418x. \quad (12)$$

Во второй области твердых растворов кристаллообразующим является наиболее устойчивый оксид  $MeO_{2,5}$ . Величина постоянной  $k_1$  для твердых растворов ванадия в этой области составляет  $\frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{7}{4} = 2,933187$ . Для твердых растворов Nb и Ta сочетание гексагональных и тетрагональных структурных постоянных дает  $k_1 = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2} = 2,177324$ . Уравнения для расчета теплоемкостей во второй области твердых растворов

$$\frac{1}{C_p^0(VO_x)} = 0,025053 - 0,003760x; \quad (13)$$

$$\frac{1}{C_p^0(NbO_x)} = 0,026302 - 0,004458x; \quad (14)$$

$$\frac{1}{C_p^0(TaO_x)} = 0,025737 - 0,004366x. \quad (15)$$

Координаты точек равновесия  $x(1-2)$  составляют: V – 1,427; Nb – 1,407; Ta – 1,361.

Результаты расчетов приведены в табл. 6–9. В верхних строках приведены экспериментально определенные значения, в нижних строках – рассчитанные теоретически. На рис. 2 результаты расчетов по уравнениям (10) и (13) для системы V – O представлены графически. Для систем Nb – O и Ta – O они имеют аналогичный вид.



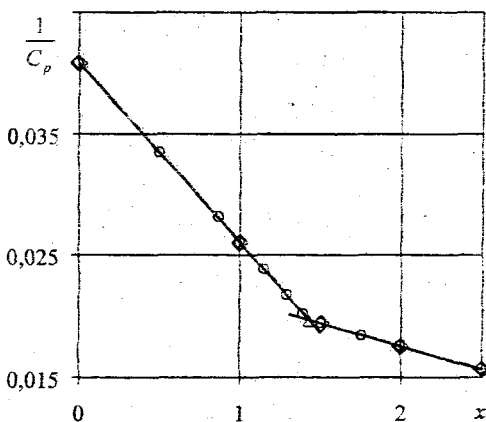


Рис. 2. Зависимость обратной величины стандартной молярной теплоемкости от состава оксида, отнесенной к одному молью ванадия

Таблица 6

Теплоемкости оксидов V, Nb и Ta

№	Me	C <sub>p</sub> <sup>0</sup>						
		Me	MeO	MeO <sub>1,5</sub>	MeO <sub>1,75</sub>	MeO <sub>2</sub>	MeO <sub>2,5</sub>	MeO <sub>x(1-2)</sub>
1	V	24,480	38,420	51,505	—	57,059	63,885	
		± 0,209	± 0,419	± 0,314		± 0,419	± 0,314	
2	Nb	24,435	—	—	—	57,660	65,975 ±	
		± 0,209				± 0,419	0,209	
3	Ta	25,372	—	—	—	—	67,4675	
		± 0,126	40,000	52,116	55,259	58,806	± 0,209	
		40,006	—	—	—	67,467	50,514	

Таблица 7

Теплоемкости оксидов V

x	0,5	0,86	1,15	1,29	1,39
C <sub>p</sub> <sup>0</sup>	29,908	35,591	42,023	46,039	49,413

Таблица 8

## Теплоемкости оксидов Nb

$x$	2,4167	2,4545	2,4680	2,480
$C_p^0$	64,398	65,105	65,361	65,590

Таблица 9

## Теплоемкости оксидов Ta

$x$	0,25	0,5	1,667
$C_p^0$	27,925	31,051	54,174

Расчеты теплоемкости проведены также для оксидов всех  $d$ -элементов VI–VIII группы Периодической системы.

В четвертой главе показана применимость разработанной модели для нахождения стандартных теплоемкостей оксид-шпинелей типа 2–3 ( $Me[Fe_2O_4]$ ,  $Me[Cr_2O_4]$ ) а также собственных шпинелей  $Me_3O_4$ . Кристаллообразующим компонентом в шпинелях является сесквиоксид металла  $Me_2O_3$ . Показано, что в этом случае расчетное уравнение имеет вид

$$\frac{1}{C_p(Me^I Me^II O_4)} = \frac{1}{\frac{1}{2} C_p(Me_2 O_3)} - \frac{1}{C_p(Me^I) + \frac{1}{2} C_p(O_2) + k_1 \cdot \frac{1}{2} C_p(Me_2 O_3)} \quad (16)$$

Так, например, в случае оксидных ферришпинелей состава  $MeFe_2O_4$  кристаллообразующим является устойчивый оксид  $Fe_2O_3$  [ $C_p^0(Fe_2O_3) = 113,910 \pm 0,418$ ]. Рассматриваемые ферришпинели относятся к типу обращенных. Для них структурная постоянная составляет

$$k = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} (\sqrt{2} - 1) = 0,956585. \text{ Уравнение (16) принимает следующий вид:}$$

$$\frac{1}{C_p^0(MeFe_2O_4)} = \frac{1}{\frac{1}{2} C_p^0(Fe_2O_3)} - \frac{1}{C_p^0(Me) + \frac{1}{2} C_p^0(O_2, r) + \frac{1}{2} \cdot k C_p^0(Fe_2O_3)} \quad (17)$$

В табл. 10 приведены результаты расчетов по уравнению (17) стандартных теплоемкостей ферришпинелей.

Наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений: во всех случаях результаты расчетов не выходят за пределы доверительных интервалов экспериментов.

Стандартные теплоемкости  $C_p^0$  ферришпинелей

Me	$C_p^0(\text{Me})$	$C_p^0(\text{MeFe}_2\text{O}_4)$	Me	$C_p^0(\text{Me})$	$C_p^0(\text{MeFe}_2\text{O}_4)$
Ti	25,121±0,084	143,091±0,418 143,094	Co	25,623±0,084	142,005±0,418 141,959
V	24,480±0,209	— 144,583	Ni	26,084±0,084	140,959±0,418 140,944
Cr	24,159±0,126	— 145,349	Cu	24,451±0,042	144,558±0,209 144,652
Mn	26,293±0,209	140,491±0,418 140,499	Zn	25,456±0,042	142,340±0,126 142,332
Fe	25,140±0,084	163,874±0,837 163,886	Mg	24,911±0,084	143,595±0,209 143,574

В пятой главе разработанная модель применена для нахождения теплоемкостей оксидов хрома, железа и титана различных составов, а также сесквиоксида кобальта и собственной шпинели  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  при различных температурах.

В качестве примера приведем расчет теплоемкости для важнейшего из металлов – железа. В первой области твердых растворов кристаллообразующим является металл и уравнение для расчета теплоемкости имеет вид (все расчеты проводятся на 1 моль железа)

$$\frac{1}{C_p(\text{FeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{Fe})} - \frac{x}{\frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + (1+k)C_p(\text{Fe})} \quad (18)$$

В системе Fe – O железо кристаллизуется в структуре ОЦК ( $\alpha\text{-Fe}$ ), а низший стехиометрический оксид FeO – в структуре ГЦК (NaCl). В результате комбинации структурных постоянных получаем  $k = \frac{2}{3}(\sqrt{3} - 1) = 0,488031$ . Внешнюю границу первой области твердых растворов составляют оксиды, близкие по составу и структуре к стехиометрическому FeO.

Во второй области твердых растворов реперной точкой можно выбрать любой устойчивый оксид. Наиболее удобным является  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ромбоэдрическая структура  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) устойчивый (до  $T = 950$  K) и хорошо изученный оксид. Таким образом, в этой области происходит переход от FeO к  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и, как следствие, от структуры ГЦК к ромбоэдрической, что приводит к  $k_1 = 4\sqrt{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot (\sqrt{3} - 1) = 2,39087$ . В этой области твердых растворов расчет теплоемкости проводится по уравнению

$$\frac{1}{C_p(\text{FeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{FeO}_{1,5})} - \frac{x-1,5}{\frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + (1+k_1)C_p(\text{FeO}_{1,5})} \quad (19)$$

Для расчета теплоемкости могут использоваться различные кристаллообразующие и соответствующие им дополнительные компоненты. Так, вместо уравнения (19) можно использовать уравнение

$$\frac{1}{C_p(\text{FeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{FeO}_{1,5})} - \frac{x-1,5}{C_p(\text{Fe}) + \frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + k_1 C_p(\text{FeO}_{1,5})}. \quad (20)$$

В этом случае необходимо учесть структурную постоянную Fe. Для оксидов железа  $k_1 = 4\sqrt{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt{3}-1) \cdot \frac{4}{3} = 3,187824$ .

Совместное решение уравнений (18) и (20) позволяет определить координаты границы между первой и второй областями твердых растворов. Использование достаточно хорошо изученных температурных зависимостей теплоемкости компонентов (Fe, O<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) открывает путь к определению C<sub>p</sub> дальтони-дов и бертоллидов во всей области от Fe до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для расчетов использованы следующие данные:

$$C_p(\text{Fe}) = 14,252 + 29,726 \frac{T}{1000} + 1,800 \frac{10^5}{T^2}, \quad (T < 1033 \text{ К}); \quad (21)$$

$$C_p(\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3) = 107,410 + 77,874 \frac{T}{1000} + 14,863 \frac{10^5}{T^2}, \quad (T < 950 \text{ К}); \quad (22)$$

$$C_p(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 154,055 + 112,341 \frac{T}{1000} - 21,024 \frac{10^5}{T^2}. \quad (23)$$

В таблице приведены исходные экспериментальные данные по C<sub>p</sub> компонентов при разных температурах. Расчеты ограничены температурой 950 К, так как при этом происходит переход II рода: α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллизуется в кубической сингонии типа шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При подобных фазовых переходах наблюдается скачкообразное изменение теплоемкости. k<sub>1</sub> в этом случае также скачкообразно изменяется. Из табл. 11 следует, что расчеты по уравнениям (19), (20) и (23) хорошо согласуются.

На рис. 3 приведены результаты расчетов по уравнениям (18) и (19) с учетом данных таблицы 11. Прямоугольными маркерами обозначены справочные данные, круглыми – найденные расчетным путем. Пересечение прямых отвечает координате x границы раздела первой и второй областей твердых растворов. При этом стехиометрический оксид FeO до 630К входит в первую область твердых растворов, а далее во вторую, то есть граница обедняется кислородом – при повышении температуры все большее количество кислорода уходит в образование Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 11

Молярные теплоемкости  $C_p$  оксидов железа при различных температурах

Вещество	T, K							
	298	400	500	600	700	800	900	950
$\alpha$ -Fe	25,140 $\pm 0,024$	27,268	29,945	32,495	35,184	37,886	40,595	42,600
$1/2\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,955 $\pm 0,105$	64,635	70,201	75,003	79,444	83,693	87,831	89,872
O <sub>2</sub>	29,378 $\pm 0,008$	30,108	31,093	32,093	32,986	33,739	34,363	34,622
FeO	48,525 $\pm 0,084$	53,980	59,673	65,591	71,958	78,474	85,143	90,590
$1/3$ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (23)	54,625 $\pm 0,070$	61,950	67,272	71,873	76,134	80,214	84,189	86,150
$1/3$ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (19)	54,625	61,924	67,264	71,871	76,134	80,218	84,189	85,879
$1/3$ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (20)	54,613	61,950	67,309	71,877	76,138	80,213	84,183	86,147
FeO <sub>x(1-2)}</sub>	51,106	58,385	62,838	66,533	69,720	72,692	75,528	76,487
x(1-2)	1,0529	1,0873	1,0507	1,0139	0,9693	0,9257	0,8840	0,8393

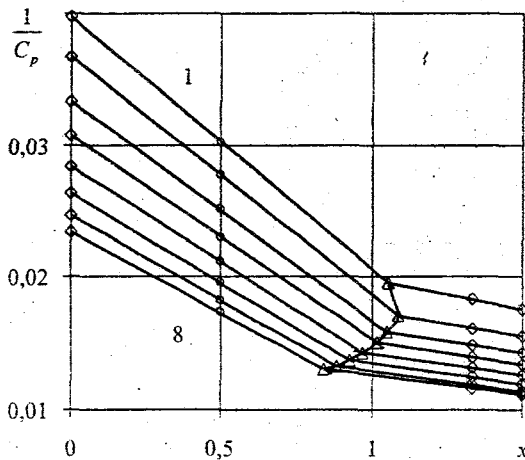


Рис.3. Изотермы обратная теплоемкость – состав для температур 1 – 298; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700; 6 – 800; 7 – 900; 8 – 950 К в системе железо – кислород

Хром (электронная структура  $3d^5 4s^1$ ) проявляет все степени окисления от +1 до +6. Он образует многочисленные оксиды (дальтониды и бертоллиды), но лишь для некоторых ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ) приводятся температурные зависимости теплоемкости. Для большинства оксидов приводятся разнообразные свойства, кроме теплоемкости.

В первой области кристаллообразующим компонентом является металл, и расчеты проводятся с использованием уравнения

$$\frac{1}{C_p(\text{CrO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{Cr})} - \frac{x}{\frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + (1+k)C_p(\text{Cr})}. \quad (24)$$

В системе Cr – O хром кристаллизуется в ОЦК структуре ( $\alpha\text{-Fe}$ ), а низший стехиометрический оксид  $\text{CrO}$  – в структуре ГЦК ( $\text{NaCl}$ ). В результате комбинации структурных постоянных получаем  $k = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \sqrt{2} = 0,918559$ .

Во второй области твердых растворов реперной точкой можно выбрать любой устойчивый оксид. В качестве репера выбран наиболее изученный оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (гексагональная структура  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Таким образом, в этой области происходит переход от  $\text{CrO}$  к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и, как следствие, от структуры ГЦК к гексагональной, 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 области твердых растворов принимает вид

$$\frac{1}{C_p(\text{CrO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{CrO}_{1,5})} - \frac{x-1,5}{\frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + (1+k_1)C_p(\text{CrO}_{1,5})}. \quad (25)$$

Совместное решение уравнений (24) и (25) позволяет определить координаты границы между первой и второй областями твердых растворов. Использование достаточно хорошо изученных температурных зависимостей теплоемкости компонентов ( $\text{Cr}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) открывает путь к определению  $C_p$  дальтонидов и бертоллидов во всей области от Cr до  $\text{CrO}_3$ .

При проведении расчетов использованы справочные данные

$$C_p(\text{Cr}) = 25,357 + 9,881 \frac{T}{1000} - 3,684 \frac{10^5}{T^2}, \quad (T < 1800 \text{ K}); \quad (26)$$

$$C_p(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 133,770 + 9,211 \frac{T}{1000} - 15,659 \frac{10^5}{T^2}, \quad (T < 1800 \text{ K}); \quad (27)$$

$$C_p(\text{CrO}_2) = 75,600 + 5,137 \frac{T}{1000} - 8,889 \frac{10^5}{T^2}, \quad (T < 790 \text{ K}); \quad (28)$$

$$C_p(\text{CrO}_3) = 102,509 + 6,316 \frac{T}{1000} - 12,301 \frac{10^5}{T^2}, \quad (T < 970 \text{ K}). \quad (29)$$

В табл. 12 приведены результаты расчета теплоемкости  $C_p$  компонентов и оксидов хрома при различных температурах по уравнениям (24) и (25) с учетом

уравнений (26)–(29). В верхних строках приведены значения, полученные экспериментально, в нижних – рассчитанные теоретически.

Таблица 12

Молярные теплоемкости  $C_p$  оксидов хрома при различных температурах

Вещество	T, K								Уравнение
	298	400	500	600	700	800	900	1000	
Cr	24,159 ±0,126	27,007	28,824	30,262	31,522	32,686	33,795	34,870	26
O <sub>2</sub>	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	24
1/3Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,280 ±0,209	63,530	63,605	64,997	65,973	66,781	67,467	68,084	
1/2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,455	63,834	66,056	67,473	68,511	69,346	70,063	70,708	27
	±0,209								
CrO <sub>2</sub>	67,153	72,099	74,613	76,213	77,382				28
	67,132	72,103	74,616	76,214	77,381				
CrO <sub>2,5</sub>	77,098	82,840	85,730	87,558	88,889	89,960	90,872	91,701	25
CrO <sub>3</sub>	90,542	97,347	100,747	102,882	104,420	105,640	106,675	107,595	29
	90,539	97,333	100,735	102,870	104,417	105,664	106,724	107,689	

Таблица 13

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
$C_p$ , (24)	59,432	62,515	63,837	64,502	64,857	65,045	65,138	65,172

Температурная зависимость теплоемкости оксидов, составы которых отвечают границам раздела областей твердых растворов имеет следующий вид:

$$C_p(\text{CrO}_{x(1-2)}) = 66,975 - 1,164 \frac{T}{1000} - 6,390 \frac{10^5}{T^2}. \quad (30)$$

На рис. 4 приведены результаты расчетов по уравнениям (24) и (25) с учетом данных таблиц 12 и 13. Пересечению прямых отвечает координата  $x_{1-2}$  границы раздела первой и второй областей твердых растворов.

Таким образом, разработанная методика расчета теплоемкостей дальтонинов и бертоллидов позволяет определять температурные зависимости оксидов хрома любого состава.

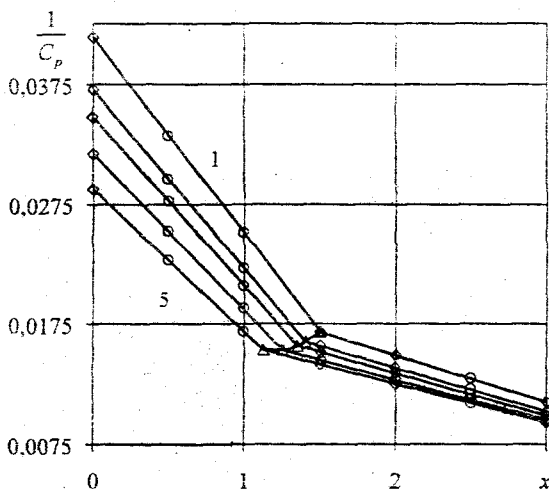


Рис.4. Изотермы обратная теплоемкость – состав для температур 1 – 298; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 700; 5 – 1000 К в системе хром – кислород

В трех приложениях рассмотрены особенности использования предложенной модели: изложена методика расчетов теплоемкостей оксидов по имеющимся справочным данным; на примере системы  $Mn-O$  показано хорошее согласие расчетных и справочных данных при проведении расчетов по различным реперным оксидам; рассмотрены свойства уравнений  $C_p - x$  (на примере триады кобальта).

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана модель расчета теплоемкости оксидов, базирующаяся на аддитивности обратных величин теплоемкостей образующих оксид компонентов. Показано, что диаграмма теплоемкость – состав оксида делится на две области твердых растворов. В рамках предложенной модели граница областей отвечает смене кристаллообразующего компо-



нента оксида (металла на его устойчивый оксид со степенью окисления большей двух). Предложены уравнения для расчета теплоемкости в каждой из областей твердых растворов.

2. Установлено, что структурная постоянная для сложных веществ является комбинацией структурных постоянных простых веществ.
3. Показана применимость разработанной модели для определения теплоемкости сложных кислородных соединений – шпинелей, что свидетельствует о возможности использования предложенного подхода для расчета теплоемкости и температурной зависимости теплоемкости других сложных оксидных соединений (перовскиты, гранаты и т.д.).
4. Сопоставлением расчетных и справочных данных для различных оксидных соединений при различных температурах подтверждено положение разработанной модели о неизменности вида уравнений, описывающих зависимости теплоемкости от структуры.
5. Справедливость модели подтверждена сопоставлением расчетных и справочных данных для оксидов *d*-элементов IV–VIII групп Периодической системы: 21 элемент, 38 стехиометрических оксидов, 21 оксид-шпинель; определены теплоемкости 122 оксидов.

#### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов Ti, Zr и Hf // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 4(21). – С.43–46.
2. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов V, Nb и Ta // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 1(22). – С.87–90.
3. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов Cr, Mo и W // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 2(23). – С.84–87.
4. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов триады марганца (Mn, Tc и Re) // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 2(23). – С.75–78.
5. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов триады железа (Fe, Ru и Os) // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 2(23). – С.79–83.

6. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов триады кобальта (Co, Rh и Ir) // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 1(22). – С.79–82.
7. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов триады никеля (Ni, Pd и Pt) // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 1(22). – С.83–86.
8. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Температурная зависимость молярной теплоемкости оксидов железа // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2003. – Вып. 3. – №2(18). – С.28–29.
9. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Температурная зависимость молярной теплоемкости оксидов хрома // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия» – 2004. – Вып.4. – №8(37). – С.9–11.
10. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Модель температурной зависимости теплоемкости нестехиометрических оксидов // Труды Всероссийской конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004». – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2004. – С.348.
11. Стенников М. А., Рябухин А. Г. Расчет стандартных молярных теплоемкостей ферришпинелей // Труды XI Всероссийской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов – 2004». – Екатеринбург: ИМет, 2004. – Т.3. – С.101–103.
12. Стенников М. А., Рябухин А. Г. Модель расчета стандартных молярных теплоемкостей хромишпинелей // Труды XII международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали». – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004. – С. 55–57.
13. Стенников М. А., Рябухин А. Г. Модель расчета молярных теплоемкостей оксидов титана // Труды XII Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд. КГУ, 2004. – С.81–83.
14. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Теплоемкость кристаллических оксидов: Монография. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004. – 84 с.