

На правах рукописи

Министерство высшего и среднего специального образования СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

Шишков Владимир Иванович

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Специальность 05.16.02 -
"Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук

ЧЕЛЯБИНСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
БИБЛИОТЕКА

Челябинск
1973

Работа выполнена на кафедре физико-химических исследований металлургических процессов Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Научные руководители: проф., докт. техн. наук В. А. Колеуров;
доц., канд. техн. наук Г. Г. Михайлов.

Официальные оппоненты: проф., докт. техн. наук Б. П. Бурнлев;
доц., канд. физ.-мат. наук Д. А. Мирзаев.

Передовое предприятие - Челябинский научно-исследовательский институт металлургии.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1973 г.

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 1973 г. в ____ часов в аудитории ____ на заседании Совета по присуждению ученых степеней металлургического факультета Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Адрес Совета: 454044, г. Челябинск, проспект им. В. И. Ленина, 76, телефон 39-39-64.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в двух экземплярах, заверенных печатью Вашего учреждения).

Ученый секретарь Совета
доцент, канд. техн. наук

В. Гончар (В. Н. Гончар)

Многие соединения переменного состава представляют большой интерес в различных областях прикладной химии. В первую очередь, это карбиды и нитриды переходных металлов, лежащие в основе сверхтвердых и сверхжаропрочных материалов, окислы и халькогениды, обладающие полупроводниковыми свойствами, а также гидриды, используемые в качестве катализаторов. Полезную информацию при подборе условий синтеза этих соединений должны дать исследования термодинамических свойств.

Особую ценность подобные исследования имеют в теории металлургических процессов. До сих пор при термодинамическом анализе реакций взаимодействия компонентов металлического расплава, как правило, предполагается, что образуются окислы, карбиды, нитриды и сульфиды стехиометрического состава. В настоящее время у многих из этих соединений установлено наличие широких областей гомогенности. Игнорирование нестехиометрии существенно искажает результаты термодинамических расчетов металлургических равновесий. Однако учесть зависимость термодинамических свойств от состава образующихся фаз практически не представляется возможным, поскольку накопленный экспериментальный материал не обобщен в справочной литературе, а существующие теоретические трактовки, базирующиеся, в основном, на формализме К.Вагнера и В.Шоттки, не способны достаточно точно объяснить опытные результаты.

В данной работе разработана статистическая теория термодинамических свойств некоторых соединений переменного состава и применена для объяснения собственных и литературных экспериментальных данных. В основу этой теории положены работы В. А. Кожеурова.

1. ТЕРМОДИНАМИКА ВСТИТА

Нестехиометрическая закись железа имеет координационную решетку В1 (типа $NaCl$). Каждый из компонентов размещается в своей подрешетке, причем кислородная подрешетка, имеющая $n_0 N_0$ мест, полностью заполнена, а в подрешетке железа $(n_1 - n_2) N_0$ мест вакантны (n_1 и n_2 - числа г-атомов кислорода и железа в встите). Взаимодействие частиц в дефектной подрешетке приводит к тому, что в их расположении наблюдается ближний порядок. Обозначим: ν_{00} - среднее число пар вакантных узлов, ν_{22} - среднее число занятых узлов, ν_{02} - среднее число пар "вакантный узел - занятый узел".

Примем:

$$\nu_{22} = \frac{z \bar{X} N_0}{2}.$$

Тогда $\nu_{02} = z(n_2 - \bar{X}) N_0$, $\nu_{00} = \frac{z}{2}(n_1 - 2n_2 + \bar{X}) N_0$. (1)

В соотношениях (1) z - координационное число подрешетки железа, X - параметр ближнего порядка (\bar{X} - его среднее значение).

Вероятности различных способов заполнения данной пары соседних мест подрешетки железа определим следующим образом:

$$\rho_{00} = C, \quad \rho_{02} = \rho_{20} = C\zeta, \quad \rho_{22} = C\zeta^2 \exp\left\{-\frac{2Q_{22}}{zRT}\right\}. \quad (2)$$

Множитель ζ вводится на каждый атом железа, находящийся на одном из мест выбранной пары, и учитывает влияние остальной части раствора на характер заполнения этих мест. Q_{22} - средняя энергия взаимодействия атомов железа, занимающих соседние места, рассчитанная на 1 г-атом.

Поскольку вероятности различных способов заполнения данной пары мест пропорциональны средним числам соответствующих пар, то,

комбинируя выражения (1) и (2), получим:

$$\frac{(n_2 - \bar{X})^2}{\bar{X}(n_1 - 2n_2 + \bar{X})} = e^{\frac{2Q_{22}}{2RT}} \quad (3)$$

Уравнение (3) является условием квазихимического равновесия. Оно дает среднее значение параметра X , \bar{X} , как функцию состава, температуры и энергии взаимодействия.

В соответствии с общими положениями статистической термодинамики сумма состояний раствора определяется соотношением

$$Z = \sum_X g(n_1, n_2, X) e^{-\frac{E}{kT}} \quad (4)$$

где E - конфигурационная энергия системы, то есть та часть полной энергии, которая определяется расположением частиц;

$g(n_1, n_2, X)$ - число различных конфигураций при данном составе системы и данном значении параметра X .

Конфигурационная энергия раствора состоит из двух частей. Первая составляющая представляет собой энергию взаимодействия подрешеток и определяется аналогично энергии регулярного ионного раствора:

$$E' = n_a E_a^0 + 2n_b E_b^0 + \frac{2n_a n_b}{n_a + 2n_b} Q_{12} \quad (5)$$

В выражении (5) E_a^0 - энергия 1 г-молекулы чистой закиси железа стехиометрического состава; $2E_b^0$ - энергия 1 г-молекулы гипотетической окиси железа, имеющей ту же решетку, что и раствор;

Q_{12} - энергия смещения FeO и Fe_2O_3 . Нетрудно показать, что

$$n_a = 3n_2 - n_1, \quad n_b = n_1 - n_2 \quad (6)$$

Вторая составляющая энергии определяет упорядоченное расположение частиц в подрешетке железа:

$$E'' = \chi Q_{22}. \quad (7)$$

Рассчитывая статистическую сумму по методу В. А. Кожеурова, получим:

$$\ln Z = -\frac{1}{\kappa T} \left[(3n_2 - n_1) E_a^\circ + 2(n_1 - n_2) E_\xi^* + \frac{2(n_1 - n_2)(3n_2 - n_1)}{n^2} Q_{12} \right] + n_1 N_0 \ln \frac{n_1}{n_1 - n_2} - n_2 N_0 \ln \frac{n_2}{n_1 - n_2} - \frac{\chi N_0}{2} \left[n_1 \ln \frac{n_1(n_1 - 2n_2 + \chi)}{(n_1 - n_2)^2} + 2n_2 \ln \frac{(n_2 - \chi)(n_1 - n_2)}{n_2(n_1 - 2n_2 + \chi)} \right]. \quad (8)$$

Из выражения (8) можно получить зависимость химических потенциалов кислорода и железа от температуры и состава востита

$$\mu_1 = 2E_\xi^* - 2E_a^\circ + RT \ln \frac{n_1 - n_2}{n_1} + \frac{10n_2 - 8n_1}{n_2} Q_{12} + \frac{\chi RT}{2} \ln \frac{n_1(n_1 - 2n_2 + \chi)}{(n_1 - n_2)^2}, \quad (9)$$

$$\mu_2 = 3E_a^\circ - 2E_\xi^* + RT \ln \frac{n_2}{n_1 - n_2} + \frac{4n_1^2 - 6n_2^2}{n_2^2} Q_{12} + \chi RT \ln \frac{(n_2 - \chi)(n_1 - n_2)}{n_2(n_1 - 2n_2 + \chi)}. \quad (10)$$

В такой параметрической форме выражения химических потенциалов неудобны для проверки и последующих термодинамических расчетов. Поэтому мы ограничимся рассмотрением приближенных выражений, которые получатся путем разложения в ряд по степеням величин $\frac{2Q_{22}}{\chi RT}$ последних слагаемых в уравнениях (9) и (10). Если при разложении удерживать три члена ряда и в качестве переменной, характеризующей состав, ввести величину "x", определяемую соотношением

$$x = \frac{n_1 - n_2}{n_2}, \quad (11)$$

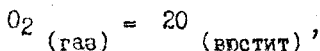
то выражения для химических потенциалов будут иметь вид:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \frac{x}{1+x} - 8x Q_{12} + \frac{x(2+x)}{(1+x)^2} Q_{22} - \frac{x(2-x)}{(1+x)^4} \frac{Q_{22}^2}{\chi RT}, \quad (12)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* - RT \ln x + 4x(2+x) Q_{12} - \frac{2x}{1+x} Q_{22} + \frac{2x(1-x)}{(1+x)^3} \frac{Q_{22}^2}{\chi RT}. \quad (13)$$

В выражениях (12) и (13) μ_1^* и μ_2^* - предельные значения химических потенциалов соответственно кислорода и железа в бесконечно разбавленном растворе кислорода в стехиометрической закиси железа.

Взаимодействие встита с газовой фазой, содержащей кислород, можно представить следующим образом:



а условие равновесия такого процесса -

$$\mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln p_{\text{O}_2} = 2\mu_1. \quad (14)$$

Подставляя в уравнение (14) выражение (12), получим:

$$\lg p_{\text{O}_2} = \frac{2\mu_1^* - \mu_{\text{O}_2}^{\circ}}{2,303RT} + 2 \lg \frac{x}{1+x} - \frac{16Q_{12}}{2,303RT} x + \frac{2Q_{22}}{2,303RT} \frac{x(2+x)}{(1+x)^2} - \frac{2}{2,303z} \left(\frac{Q_{22}}{RT} \right) \frac{x^2(2-x)}{(1+x)^4}. \quad (15)$$

Для определения энергетических характеристик $2\mu_1^* - \mu_{\text{O}_2}^{\circ}$, Q_{12} и Q_{22} были использованы результаты собственных исследований (рис.1), полученные методом ЭДС концентрационных гальванических ячеек с твердым электролитом. Расчет производился по методу наименьших квадратов. Результаты расчета хорошо описываются температурными зависимостями:

$$2\mu_1^* - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} = -546,308 + 0,1904T \quad (\text{кДж/моль}) \quad (16)$$

$$Q_{12} = 21,873 - 0,0256T \quad (\text{кДж/моль}) \quad (17)$$

$$Q_{22} = -122,179 + 0,2222T \quad (\text{кДж/моль}) \quad (18)$$

Сплошные линии на рис.1 были рассчитаны по уравнению (15) с учетом соотношений (16)-(18).

Термодинамические функции процесса перехода кислорода из газовой фазы, в которой его парциальное давление равно 1 атм, в встит данного состава определяются следующими соотношениями:

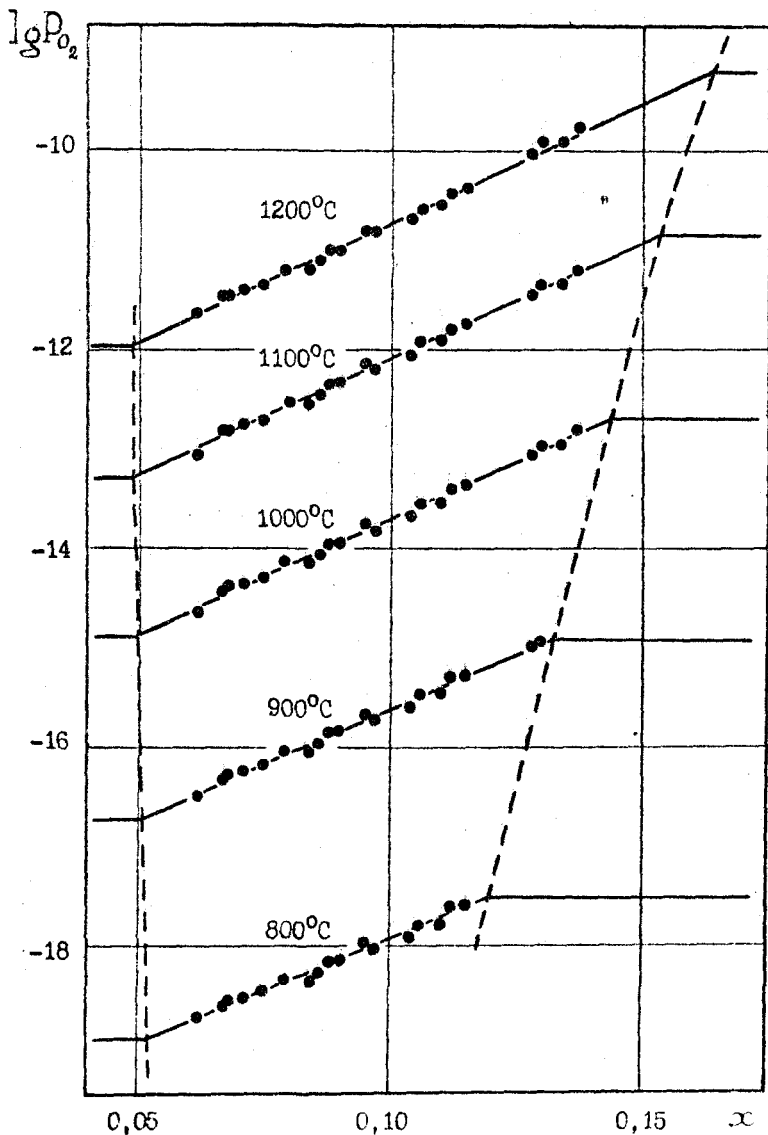


Рис. 1. Зависимость равновесного давления кислорода от состава нестехиометрической фазы теллура

$$\Delta \bar{G}_{O_2}^{\circ} = 2\mu_1 - \mu_{O_2}^{\circ} = 2\mu_1^* - \mu_{O_2}^{\circ} + 2RT \ln \frac{x}{1+x} - 16Q_{12}x + 2Q_{22} \frac{x(2+x)}{(1+x)^2} - \frac{2Q_{22}^2}{2RT} \frac{x(2+x)}{(1+x)^4}, \quad (19)$$

$$\Delta \bar{S}_{O_2}^{\circ} = -\frac{\partial}{\partial T} (\Delta \bar{G}_{O_2}^{\circ}), \quad \Delta \bar{H}_{O_2}^{\circ} = \Delta \bar{G}_{O_2}^{\circ} + T\Delta \bar{S}_{O_2}^{\circ}. \quad (20)$$

Если считать, что на низкокислородной границе встит, состав которого описывается формулой $FeO_{1+x'_0}$, находится в равновесии с чистым железом, то парциальные термодинамические функции растворения железа в встите можно представить следующим образом:

$$\Delta \bar{G}_{Fe} = 2\mu_2 - \mu_{Fe} = RT \ln \frac{x'_0}{x} + 4[x(2+x) - x'_0(2+x'_0)]Q_{12} - 2\left(\frac{x}{1+x} - \frac{x'_0}{1+x'_0}\right)Q_{22} + \left[\frac{x(1-x)}{(1+x)^3} - \frac{x'_0(1-x'_0)}{(1+x'_0)^3}\right] \frac{2Q_{22}^2}{2RT}, \quad (21)$$

$$\Delta \bar{S}_{Fe} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{Fe}}{\partial T}, \quad \Delta \bar{H}_{Fe} = \Delta \bar{G}_{Fe} + T\Delta \bar{S}_{Fe}. \quad (22)$$

Соотношения (19)-(22) позволяют определить термодинамические функции встита в зависимости от состава и температуры:

$$\Delta \bar{G}_{FeO_{1+x}}^{\circ} = \frac{1+x}{2} \Delta \bar{G}_{O_2}^{\circ} + \Delta \bar{G}_{Fe}, \quad (23)$$

$$\Delta \bar{H}_{FeO_{1+x}}^{\circ} = \frac{1+x}{2} \Delta \bar{H}_{O_2}^{\circ} + \Delta \bar{H}_{Fe}, \quad (24)$$

$$S_{FeO_{1+x}}^{\circ} = \frac{1+x}{2} (S_{O_2}^{\circ} + \Delta \bar{S}_{O_2}^{\circ}) + (S_{Fe} + \Delta \bar{S}_{Fe}). \quad (25)$$

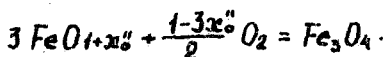
Нами были рассчитаны также термодинамические функции магнетита:

$$\Delta \bar{G}_{Fe_3O_4}^{\circ} = 3\Delta \bar{G}_{FeO_{1+x'_0}}^{\circ} + \frac{1-3x'_0}{2} (\Delta \bar{H}^* - T\Delta \bar{S}^*), \quad (26)$$

$$\Delta \bar{H}_{Fe_3O_4}^{\circ} = 3\Delta \bar{H}_{FeO_{1+x'_0}}^{\circ} + \frac{1-3x'_0}{2} \Delta \bar{H}^*, \quad (27)$$

$$S_{Fe_3O_4}^{\circ} = 3S_{FeO_{1+x'_0}}^{\circ} + \frac{1-3x'_0}{2} (S_{O_2}^{\circ} + \Delta \bar{S}^*). \quad (28)$$

В выражениях (26)-(28) $\Delta \bar{H}^*$ и $\Delta \bar{S}^*$ средние в исследованном интервале температур тепловой эффект и изменение энтропии (в расчете на 1 моль кислорода) для реакции:



Эти величины были определены нами экспериментально. Формулой FeO_{1-x} определяется состав востита, равновесного с магнетитом.

Для иллюстрации применимости полученных нами теоретических уравнений к расплавам окислов железа использовались экспериментальные данные Л. Даркена и Р. Гурри^{*)}. Энергетические характеристики расплава хорошо описываются температурными зависимостями:

$$2\mu^{\ddagger} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} = -719,826 + 0,2976T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (29)$$

$$Q_{12} = -42,373 + 0,0158T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (30)$$

$$Q_{22} = -297,883 + 0,2976T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (31)$$

Рассчитанные по уравнению (15) с учетом выражений (29)–(31) зависимости равновесного давления кислорода от состава представлены на рис. 2 вместе с данными Даркена и Гурри.

2. ТЕРМОДИНАМИКА НИТРИДА ВАНАДИЯ

Выражения химических потенциалов (12) и (13), по-видимому, могут быть использованы для описания термодинамических свойств других соединений переменного состава, обладающих, как и востит, координационной структурой В1 с вакантными позициями в металлической подрешетке (MnO_{1-x} , FeS_{1-x} и др.). В нестехиометрических соединениях класса В1 с вакансиями в металлоидной подрешетке зависимости химических потенциалов от состава и температуры будут другими, поскольку другим будет выражение первой составляющей энергии E' . В общем случае мы установили, что при образовании нестехиометрического раствора из двух соединений тепловой эффект

^{*)} L.S. Darken & R.W. Gurry, *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1946, 68, 758.

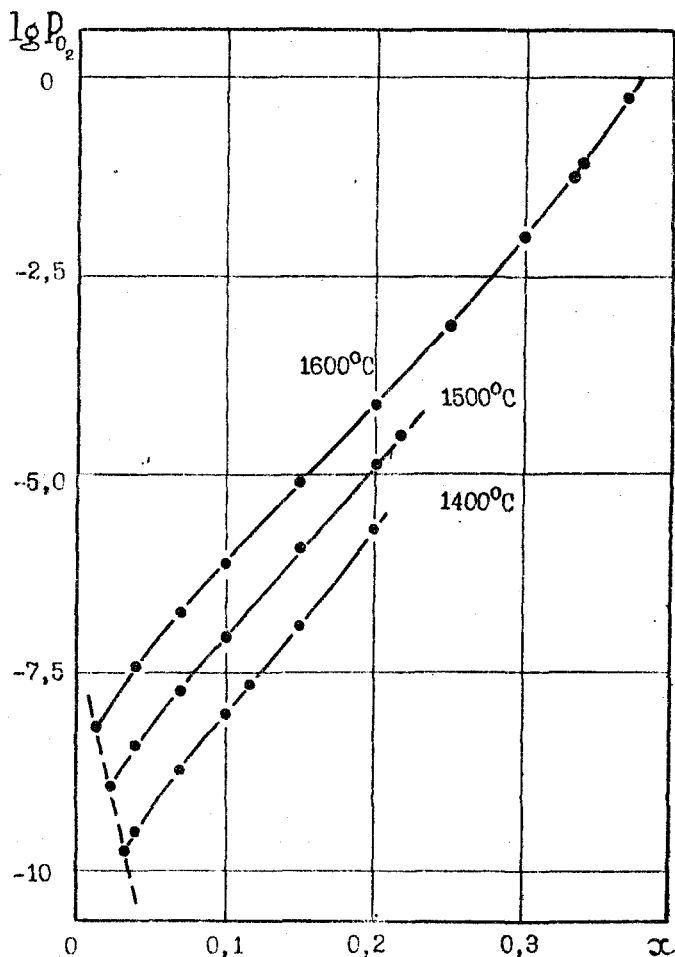


Рис. 2. Равновесные давления кислорода над расплавами окислов железа

• - экспериментальные данные Л. Даркена и Р. Гурри

смещения прямо пропорционален количеству того компонента в них, решетка которого в растворе имеет вакантные позиции, и обратно пропорционален общему содержанию его. Следовательно, для нитрида ванадия VN_{1-x} , если считать, что он образован из $\frac{3n_1-n_2}{2}$ молей VN и $\frac{n_1-n_2}{2}$ молей гипотетического нитрида V_3N ,

$$E' = \frac{3n_1-n_2}{2} E_{VN}^0 + \frac{n_1-n_2}{2} E_{V_3N}^* + \frac{(3n_1-n_2)(n_1-n_2)}{4n_2} Q_{12}. \quad (32)$$

Химические потенциалы ванадия и азота в нитриде будут иметь следующий вид:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x - \frac{x}{2(1-x)} Q_{12} + x(2-x) Q_{22} - x(1-x)^2(2-3x) \frac{Q_{22}^2}{2RT}, \quad (33)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln \frac{1-x}{x} + \frac{x(2-x)}{4(1-x)^2} Q_{12} - 2x Q_{22} + 2x(1-x)(1-2x) \frac{Q_{22}^2}{2RT}. \quad (34)$$

В этих выражениях μ_1^* и μ_2^* - предельные значения химических потенциалов ванадия и азота в бесконечно разбавленном растворе ванадия в VN ; Q_{12} - энергия смешения VN с V_3N ; Q_{22} - энергия "азот-азот" взаимодействия в расчете на 1 г-атом. Состав нитрида определяется величиной "x" в индексе при азоте. Зависимость упругости диссоциации нитрида от его состава можно получить с помощью выражения (33):

$$\begin{aligned} \lg P_{N_2} = & \frac{2\mu_2^* - \mu_1^*}{2,303RT} + 2 \lg \frac{1-x}{x} + \frac{x(2-x)}{2(1-x)^2} \frac{Q_{12}}{2,303RT} - \\ & - x \frac{4Q_{22}}{2,303RT} + x(1-x)(1-2x) \frac{4Q_{22}^2}{2,303^2(RT)^2}. \end{aligned} \quad (35)$$

Энергетические характеристики нитрида ванадия были рассчитаны по экспериментальным зависимостям равновесного давления азота от состава и температуры, полученным нами термогравиметрическим методом (рис.3):

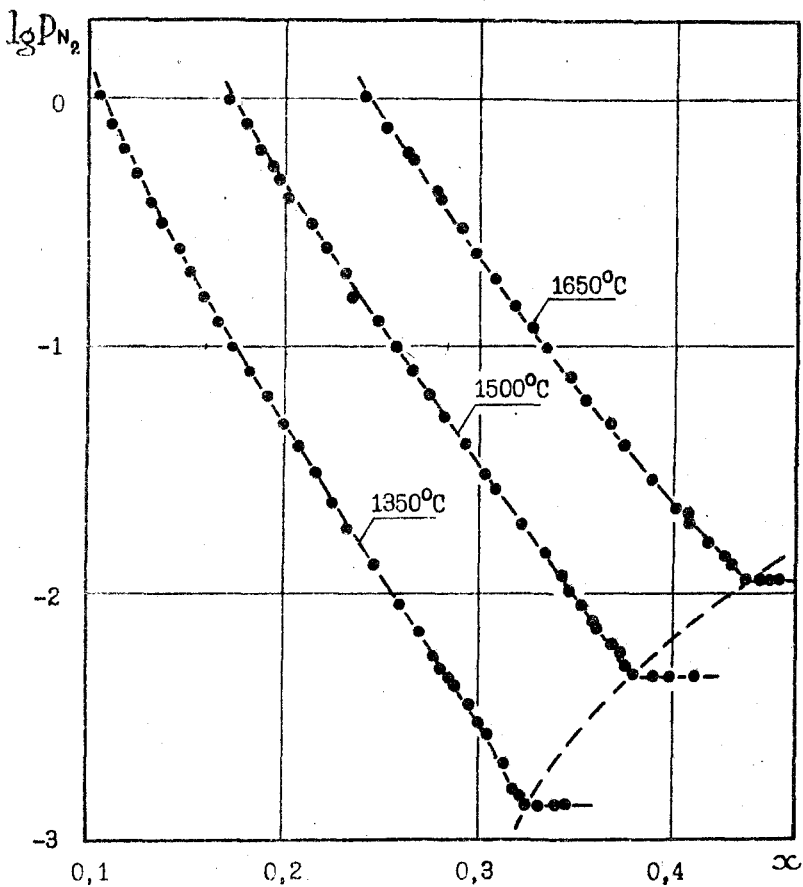


Рис. 3. Зависимость равновесного давления азота от состава нестехиометрического нитрида ванадия

$$2\mu_2^* - \mu_{N_2}^{\circ} = -339,421 + 0,18401T \quad (\text{кДж/моль}) \quad (36)$$

$$Q_{12} = -133,966 + 0,09068T \quad (\text{кДж/моль}) \quad (37)$$

$$Q_{22} = -32,831 + 0,05936T \quad (\text{кДж/моль}) \quad (38)$$

Теоретические зависимости упругости диссоциации от состава представлены на рис. 3 сплошными линиями.

Термодинамические функции процесса растворения газообразного азота ($p_{N_2} = 1$ атм) в нитриде данного состава можно рассчитать, исходя из выражений (34), (36)–(38):

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{N_2}^{\circ} = & 2\mu_2^* - \mu_{N_2}^{\circ} + 2RT \ln \frac{1-x}{x} + \frac{x(2-x)}{2(1-x)^2} Q_{12} - 4x Q_{22} + \\ & + 4x(1-x)(1-2x) \frac{Q_{22}^2}{2RT}, \end{aligned} \quad (39)$$

$$\Delta \bar{S}_{N_2}^{\circ} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{N_2}^{\circ}}{\partial T}, \quad \Delta \bar{H}_{N_2}^{\circ} = \Delta \bar{G}_{N_2}^{\circ} - T \Delta \bar{S}_{N_2}^{\circ}. \quad (40)$$

Суммируя выражения (39) и (34), получим зависимость химического потенциала стехиометрического нитрида VN от состава раствора и температур:

$$\mu_{VN} = \mu_{VN}^{\circ} + RT \ln(1-x) + \frac{x^2}{4(1-x)^2} Q_{12} - x^2 Q_{22} + x^2(1-x)(1-3x) \frac{Q_{22}^2}{2RT}. \quad (41)$$

Парциальные термодинамические функции растворения VN будут иметь вид:

$$\Delta \bar{G}_{VN} = RT \ln(1-x) + \frac{x^2}{4(1-x)^2} Q_{12} - x^2 Q_{22} + x^2(1-x)(1-3x) \frac{Q_{22}^2}{2RT}, \quad (42)$$

$$\Delta \bar{S}_{VN} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{VN}}{\partial T}, \quad \Delta \bar{H}_{VN} = \Delta \bar{G}_{VN} + T \Delta \bar{S}_{VN}. \quad (43)$$

Используя выражения (39), (40), (42) и (43), можно рассчитать термодинамические функции реакции диссоциации VN

$$VN = VN_{1-x} + \frac{x}{2} N_2.$$

Рассчитать термодинамические функции реакции образования нитрида VN_{1-x} из азота и ванадия в настоящее время невозможно из-за отсутствия термодинамических характеристик низшей нитридной фазы V_3N .

3. ТЕРМОДИНАМИКА ДВУОКСИ УРАНА

Нестехиометрическая двуокись урана имеет координационную структуру C1 (типа флюорита), в которой избыточный кислород образует вторую металлоидную подрешетку. Для такой дефектной модели методами статистической термодинамики, рассмотренными выше, были получены следующие выражения для химических потенциалов кислорода и урана:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \frac{x}{1-x} + 2x(Q_{11} - Q_{12}) - x(1-x)(1-2x) \frac{2Q_{11}^2}{2RT}, \quad (44)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln \frac{(1-x)^3}{x^2} + x(4+x)(Q_{12} - Q_{11}) - x(1-x)(3x^2 + 7x - 4) \frac{Q_{11}^2}{2RT}. \quad (45)$$

Зависимость равновесного давления кислорода от состава двуокиси (величины "x" в формуле UO_{2+x}) в соответствии с выражением (44) будет иметь вид:

$$\lg p_{O_2} = \frac{2\mu_1^* - \mu_{O_2}^0}{2303RT} + 2 \lg \frac{x}{1-x} + \frac{4(Q_{11} - Q_{12})x}{2303RT} - \frac{x(1-x)(1-2x)(2Q_{11}^2)}{2303z(RT)}. \quad (46)$$

В уравнениях (44)-(46) μ_1^* и μ_2^* - предельные значения химических потенциалов кислорода и урана в бесконечно разбавленном растворе кислорода в UO_2 , Q_{12} - энергия смешения UO_2 с гипотетическим окислом UO_3 , Q_{11} - энергия "кислород-кислород" взаимодействия во второй металлоидной подрешетке, рассчитанная на 1 г-атом.

Для расчета величин ($2\mu_1^* - \mu_{O_2}^0$), Q_{12} и Q_{11} были использованы данные К.Хагемарка и М.Броли^{*)}, полученные термогравиметрическим методом, и экспериментальные результаты Л.Робертса и Л.Уолтера^{**)}, полученные методом ЭДС (рис.4). Зависимости энергетических

^{*)} K. Hagemark a. M. Broli, *Journ. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, 28, 2837.

^{**)} L. E. J. Roberts a. A. J. Walter, *Journ. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, 22, 213.

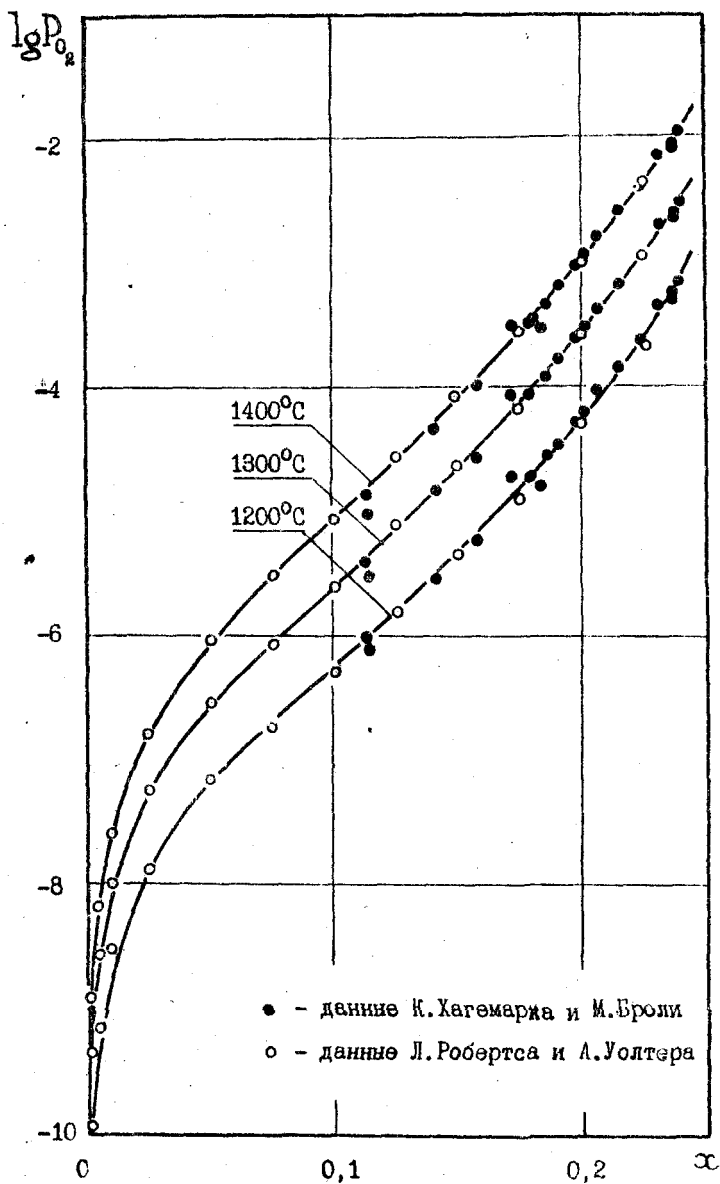


Рис. 4. Равновесные давления кислорода над нестехиометрической двуокисью урана

характеристик от температуры описываются следующими уравнениями:

$$2\mu_1^* - \mu_{O_2}^{\circ} = -231,856 + 0,07105T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (47)$$

$$Q_{12} = 72,868 - 0,03358T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (48)$$

$$Q_{11} = 109,580 + 0,04036T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (49)$$

Термодинамические функции процесса растворения газообразного кислорода ($p_{O_2} = 1$ атм) в двуокиси урана данного состава определяются из выражения (44) и температурных зависимостей (47)-(49):

$$\Delta \bar{G}_{O_2}^{\circ} = 2\mu_1^* - \mu_{O_2}^{\circ} + 2RT \ln \frac{x}{1-x} + 4x(Q_{11} - Q_{12}) - x(1-x)(1-2x) \frac{4Q_{11}^2}{2RT}, \quad (50)$$

$$\Delta \bar{S}_{O_2}^{\circ} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{O_2}^{\circ}}{\partial T}, \quad \Delta \bar{H}_{O_2}^{\circ} = \Delta \bar{G}_{O_2}^{\circ} + T \Delta \bar{S}_{O_2}^{\circ}. \quad (51)$$

Комбинируя выражения (44) и (45), получим для химического потенциала UO_2 в растворе:

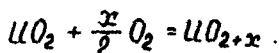
$$\mu_{UO_2} = \mu_{UO_2}^{\circ} + RT \ln(1-x) - x^2(Q_{11} - Q_{12}) + x^2(1-x)(1-3x) \frac{Q_{11}^2}{2RT}. \quad (52)$$

Парциальные функции растворения UO_2 определяются следующими соотношениями:

$$\Delta \bar{G}_{UO_2} = RT \ln(1-x) - x^2(Q_{11} - Q_{12}) + x^2(1-x)(1-3x) \frac{Q_{11}^2}{2RT}, \quad (53)$$

$$\Delta \bar{S}_{UO_2} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{UO_2}}{\partial T}, \quad \Delta \bar{H}_{UO_2} = \Delta \bar{G}_{UO_2} + T \Delta \bar{S}_{UO_2}. \quad (54)$$

Выражения (50), (51), (53) и (54) позволяют рассчитать термодинамические функции реакции образования UO_{2+x} из стехиометрической двуокиси и газообразного кислорода



Термодинамические функции реакции образования UO_{2+x} из элементов можно будет рассчитать лишь после того, как будут получены надежные данные для стехиометрической двуокиси урана.

4. ТЕРМОДИНАМИКА ДВУОКИСИ ЦЕРИЯ

Большинство исследователей считают, что основными дефектами кристаллической структуры CeO_{2-x} являются вакансии в кислородной подрешетке. Для такой модели были получены выражения химических потенциалов церия и кислорода:

$$\mu_1 = \mu_1^* + 2RT \ln \frac{x}{2} - \frac{36x}{2-x} Q_{12} + \frac{x(4-x)}{(2-x)^2} Q_{22} - x(2-x)^2(4-3x) \frac{Q_{22}^2}{8zRT}, \quad (55)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln \frac{2-x}{x} + \frac{9x(4-x)}{(2-x)^2} Q_{12} - x Q_{22} + x(1-x)(2-x) \frac{Q_{22}^2}{2zRT}. \quad (56)$$

В этих выражениях μ_1^* и μ_2^* - химические потенциалы церия и кислорода в бесконечно разбавленном растворе церия в CeO_2 . Зависимость равновесного давления кислорода от состава двуокиси в соответствии с уравнением (56) будет иметь вид:

$$\lg p_{O_2} = \frac{2\mu_2^* - \mu_{O_2}^0}{2.303RT} + 2 \lg \frac{2-x}{x} + \frac{x(4-x)}{(2-x)^2} \frac{18Q_{12}}{2.303RT} - \frac{x Q_{22}}{2.303RT} + \frac{x(1-x)(2-x)(Q_{22}^2)}{2.303z(RT)}. \quad (57)$$

Энергетические характеристики ($2\mu_2^* - \mu_{O_2}^0$), Q_{12} (энергия смешения CeO_2 и гипотетического окисла Ce_2O_3) и Q_{22} (энергия "кислород-кислород" взаимодействия в расчете на 1 г-атом) были рассчитаны по экспериментальным данным Д. Бивэна и Дж. Кордиса^{*)} и Б. Ивасаки и Т. Кацурн^{**)} (рис.5). Зависимости этих характеристик от температуры удовлетворительно описываются уравнениями:

$$2\mu_2^* - \mu_{O_2}^0 = -957,041 + 0,4168T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (58)$$

$$Q_{12} = -47,812 + 0,0147T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (59)$$

$$Q_{22} = 480,911 - 0,2336T \quad (\text{кдж/моль}) \quad (60)$$

^{*)} D. J. M. Bevan a. J. Kordis, Journ. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 1507.

^{**)} B. Iwasaki a. T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, 1297.

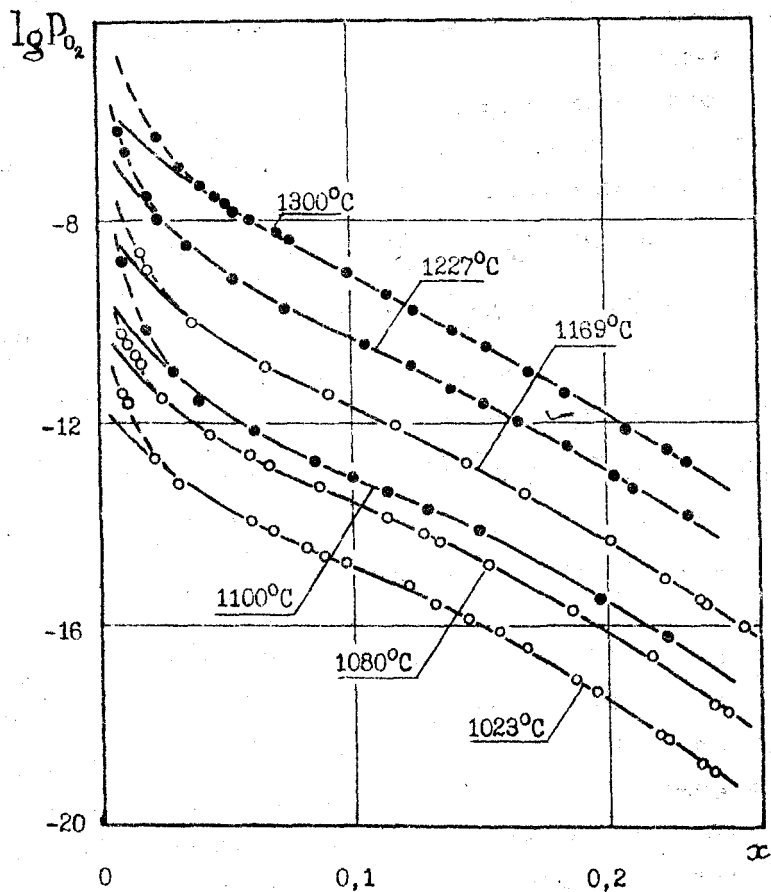


Рис. 5.. Равновесные давления кислорода над нестехиометрической двуокисью церия

- o - опытные данные Д. Бивона и Д. Кордиса
- - опытные данные Б. Ивасаки и Т. Кацური

Расчетные изотермические зависимости равновесного давления кислорода от состава CeO_{2-x} , представленные на рис.5, в области малых значений величины "x" ($< 0,03$) заметно отличаются от экспериментальных.

Для процесса растворения кислорода ($p_{\text{O}_2} = 1$ атм) в двуокиси церия данного состава термодинамические характеристики определяются следующими уравнениями:

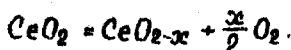
$$\Delta \bar{G}_{\text{O}_2}^{\circ} = 2\mu_2^* - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + 2RT \ln \frac{2-x}{x} + \frac{18x(4-x)}{(2-x)^2} Q_{12} - 2xQ_{22} + x(1-x)(2-x) \frac{Q_{22}^2}{2RT}, \quad (61)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{O}_2}^{\circ} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{\text{O}_2}^{\circ}}{\partial T}, \quad \Delta \bar{H}_{\text{O}_2}^{\circ} = \Delta \bar{G}_{\text{O}_2}^{\circ} + T \Delta \bar{S}_{\text{O}_2}^{\circ}. \quad (62)$$

Выражение для химического потенциала CeO_2 в растворе можно получить из уравнений (55) и (56):

$$\mu_{\text{CeO}_2} = \mu_{\text{CeO}_2}^{\circ} + 2RT \ln \frac{2-x}{2} + \frac{18x}{(2-x)^2} Q_{12} - \frac{x^2}{2} Q_{22} + x^2(2-x)(2-3x) \frac{Q_{22}^2}{8RT}. \quad (63)$$

Исходя из этого выражения, были рассчитаны термодинамические функции процесса растворения CeO_2 в двуокиси данного состава ($\Delta \bar{G}_{\text{CeO}_2}$, $\Delta \bar{S}_{\text{CeO}_2}$, $\Delta \bar{H}_{\text{CeO}_2}$) и реакции диссоциации стехиометрической двуокиси:



Следует отметить, что для составов, близких к стехиометрическому, полученные результаты являются лишь ориентировочными. Отсутствие надежных характеристик для CeO_2 не позволяет рассчитать термодинамические функции образования CeO_{2-x} из элементов.

1. Экспериментально изучена зависимость равновесного давления кислорода от состава нестехиометрической окиси железа и установлены границы области гомогенности в интервале температур 800-1200°C.

2. Разработана статистическая теория термодинамических свойств встита, в которой учтены дефектность структуры, неравличность разновалентных катионов железа и ближний порядок в размещении частиц по узлам металлической подрешетки.

3. По экспериментальным данным определен энергетические характеристики и рассчитаны термодинамические функции процесса образования встита из элементов для всего интервала составов.

4. На примере монокрида ванадия показано, что основные выводы разработанной статистической теории справедливы для других соединений с дефектной структурой B1 (типа $MnCl_2$).

5. На основании собственных экспериментальных данных рассчитаны энергетические характеристики и термодинамические функции некоторых процессов с участием VN_{1-x} .

6. Методами статистической термодинамики получены выражения химических потенциалов компонентов в нестехиометрических соединениях со структурой C1 (типа флюорита).

7. По имеющимся в литературе экспериментальным данным определен энергетические характеристики и термодинамические функции процессов с участием UO_{2+x} и CeO_{2-x} .

Материалы диссертации были доложены на Международном симпозиуме, посвященном 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа (Москва, 1968 г.), Всесоюзной конференции по термодинамике

окисных и сульфидных растворов (Свердловск, 1968 г.), Всесоюзном совещании по термодинамике регулярных растворов (Краснодар, 1971 г.) и опубликованы в статьях:

1. В.М.Лихарев, В.И.Шижков, В.А.Кожеуров "О неравличимости ионов (атомов) разнойвалентности в некоторых нестехиометрических соединениях". Журнал физической химии, 1969г., т.43, стр.3121.

2. А.А.Лынасов, Ю.С.Кузнецов, Е.И.Пилько, В.И.Шижков, В.А.Кожеуров "Термодинамика востита". Журнал физической химии, 1969 г., т.43, стр.3124.

3. В.И.Шижков, В.М.Лихарев, В.А.Кожеуров "Термодинамические свойства некоторых нестехиометрических соединений". В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 66, 1970 г., стр.3.

4. В.И.Шижков, В.М.Лихарев, В.А.Кожеуров "Термодинамические свойства нестехиометрических соединений с точки зрения неравличимости ионов (атомов) в равных валентных состояниях". В сб. "Физико-химические основы производства стали". Материалы симпозиума по металлургии и металлловедению. Издательство "Наука", Москва, 1971 г., стр.7.

5. В.А.Кожеуров, В.М.Лихарев, В.И.Шижков, Г.В.Грицишина "Изучение термодинамических свойств мононитрида ванадия". Известия вузов, Черная металлургия, 1972 г., № 8, стр.10; 1972 г., № 12, стр.76.