

## 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 VIВ группы Периодической системы. Валентная электронная конфигурация хрома  $3d^54s^1$  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

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

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

В системе Cr–O хром кристаллизуется в ОЦК структуре ( $\alpha$ -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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гексагональная структура  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Таким образом, в этой области происходит переход от CrO к Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) открывает путь к определению  $C_p$  дальтонилов и бертоллидов во всей области от Cr до CrO<sub>3</sub>.

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

Таблица 2

Теплоемкость оксидов, отвечающих границе областей твердых растворов при различных температурах

Величина	T, К							
	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. – Т4. – 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., 343 с.
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.