

СТАНДАРТНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ХРОМА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

О.Н. Груба, АТ. Рябухин

В термодинамических расчетах большая роль отводится согласованию числовых значений величин. Одним из способов внутреннего (термические константы индивидуального вещества) и внешнего (термические константы различных веществ) согласований является использования свойств Р-потенциала. По определению - это разность между стандартной энтропией образования и абсолютной энтропией вещества [1-4],

$$P = \Delta_f S^0 - S^0. \quad (1)$$

Для простых веществ уравнение (1) переходит в

$$P = -S^0.$$

Р-потенциал обладает рядом специфических свойств.

1. Аддитивность (Р-потенциал сложного вещества равен сумме Р-потенциалов элементов с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$P(K_y A_x) = yP(K) + xP(A) = -yS(K) - xS(A). \quad (2)$$

2. Р-потенциал процесса равен нулю.

3. Р-потенциал не является функцией структуры, то есть не зависит от агрегатного состояния вещества.

Использование уравнения (2) для определения $\Delta_f S$ позволяет согласовать величины $\Delta_f H$ и $\Delta_f G$ данного вещества. Так как наиболее точно известны энтропии простых веществ (особенно газов), а величина Р-потенциала не зависит от агрегатного состояния, то это позволяет рассчитывать $\Delta_f S$ с точностью экспериментальных данных абсолютной энтропии S .

Таким образом, предложенная методика может использоваться для согласования термических постоянных простых и сложных веществ независимо от их агрегатного состояния.

Результаты расчетов Р-потенциалов оксидов хрома и их $\Delta_f S$ приведены в табл. 1.

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.

Созданные математические модели расчета S , $\Delta_f H$ позволяют определить $\Delta_f G$ веществ, а C_p - температурные зависимости этих термодинамических характеристик. Изменение интенсивных параметров системы позволяет управлять химическими процессами.

В физической химии часто используется соотношение

$$\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S.$$

Применительно к стандартным условиям образования сложного вещества:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T_0 \Delta_f S^0. \quad (3)$$

По этому уравнению с использованием полученных S [5] и $\Delta_f H$ [6] рассчитаны $\Delta_f G$ оксидов хрома, представленные в табл. 2.

Удельная энергия Гиббса, определяемая из выражения

$$g = -\frac{\Delta_f G}{\Sigma z},$$

где коэффициент Σz - сумма ядерных зарядов (порядковых номеров элементов) с учетом стехиометрического состава оксида, как и удельная энтальпия h [6], образует три области твердых растворов (ОТР) в функции от состава x . Границы областей по составу x остаются неизменными: $0 \div 1,0$ (Cr-CrO); $1,0 \div 1,5$ (CrO-Cr₂O₃); $1,5 \div 3,0$ (Cr₂O₃-CrO₃). Так как зависимости $h(x)$, $\Delta S_{in}^{-1}(x)$ внутри каждой ОТР являются линейными функциями состава, следовательно, и зависимость $g(x)$ также должна иметь аналогичный характер. В табл. 2 приведены величины удельной энергии Гиббса g , а на рисунке графически представлена ее зависимость от состава.

Расчетные точки ложатся на соответствующие пересекающиеся прямые зависимостей $g(x)$. Определение вида зависимостей $g(x)$ для каждой из трех выделенных ОТР, позволяет рассчитать $\Delta_f G$ для любых соединений, лежащих по составу в этой области. Кроме того, важным следствием является линейная зависимость удельной энергии Гиббса от состава.

Выводы

1. На основании ранее разработанных математических моделей расчета S , $\Delta_f H$ и в их развитие определены стандартные энергии Гиббса образования для бинарных кристаллических соединений металлов (оксидов).

2. Адекватность модели справочным данным подтверждена расчетами свободной энергии Гиббса оксидов хрома.

3. Математические уравнения моделей позволяют рассчитывать величины стандартных энергий Гиббса образования для соединений произвольного состава.

Таблица 1

Стандартные энтропии образования $\Delta_f S$
кристаллических оксидов хрома переменного состава

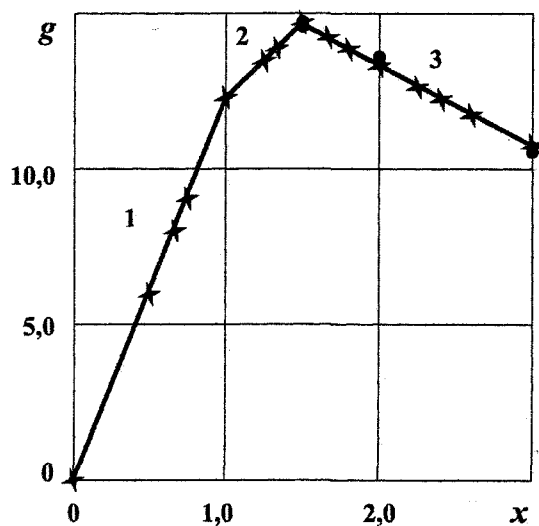
№	Вещество	Структура	S , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ [5]	$-P$, ур. (2)	$\Delta_f S$, ур. (1)
1.	Cr	ОЦК (α Fe)	23,64	23,64	0
2.	Cr ₂ O CrO _{0,5}		29,337	149,798 74,899	91,124 45,562
3.	Cr ₃ O ₂ CrO _{0,667}		33,327	276,058 92,019	176,077 58,692
4.	Cr ₃ O ₄ CrO _{0,75}		36,343	301,584 100,528	192,555 64,185
5.	CrO	ГЦК NaCl	59,611	126,158	66,545 66,547
6.	Cr ₄ O ₅ CrO _{1,25}		47,134	607,148 151,787	418,612 104,653
7.	Cr ₃ O ₄ CrO _{1,333}	шпинель (MgAl ₂ O ₄)	44,471	480,887 160,296	347,474 115,824
8.	Cr ₂ O ₃ CrO _{1,5}	ГПУ	40,480	354,833 177,416	273,873 136,936
9.	Cr ₃ O ₅ CrO _{1,667}		42,319	583,61 194,537	456,653 152,218
10.	Cr ₅ O ₉ CrO _{1,8}	тетрагон.	43,977	1040,86 208,172	820,973 164,195
11.	CrO ₂	тетрагон.	46,878	228,675	181,797
12.	Cr ₄ O ₉ CrO _{2,25}		51,440	1017,22 254,304	811,456 202,864
13.	Cr ₅ O ₁₂ CrO _{2,4}	ромбич.	54,884	1348,41 269,682	1073,99 214,798
14.	Cr ₂ O ₅ CrO _{2,5}	монокл.	57,580	559,868 279,934	444,708 222,354
15.	Cr ₅ O ₁₃ CrO _{2,6}		60,686	1450,93 290,186	1147,498 229,500
16.	CrO ₃	ромбич.	80,008	331,193	251,185

Таблица 2

Зависимость стандартной энергии Гиббса образования кристаллических оксидов хрома CrO_x от состава

№	Вещество	Σz	$-\Delta_f G$, кДж·моль ⁻¹ [7-10] 3	$-\Delta_f H$, кДж·моль ⁻¹ [6] 4	$-\Delta_f S$ 5	g , ур. (4) 6	$-\Delta_f G$, кДж·моль ⁻¹ ур. (3) 7
1.	Cr	24		0	0	0	0
2.	Cr ₂ O CrO _{0,5}	28		361,564 180,782	91,124 45,562	5,97	334,41 167,20
3.	Cr ₃ O ₂ CrO _{0,667}	29,336		757,563 252,521	176,077 58,692	8,01	705,09 235,03
4.	Cr ₃ O ₄ CrO _{0,75}	30		1162,200 290,550	192,555 64,185	9,05	814,27 271,42
5.	CrO	32		413,210	66,545	12,29	393,38

	1	2	3	4	5	6	7
6.	Cr ₄ O ₅ CrO _{1,25}	34		1956,788 489,197	418,612 104,653	13,47	1832,04 458,01
7.	Cr ₃ O ₄ CrO _{1,333}	34,664		1546,0±3,5 515,333±1,167	347,474 115,824	13,87	1442,41 480,80
8.	Cr ₂ O ₃ CrO _{1,5}	36	1058,96 [7] 1059,89 [8] 1046,84 [9] 1049,21 [10]	1140,558±1,674 570,279	273,873 136,936	14,71	1058,94 529,47
9.	Cr ₃ O ₅ CrO _{1,667}	37,336		1730,436 576,812	456,653 152,218	14,23	1594,35 531,45
10.	Cr ₅ O ₉ CrO _{1,8}	38,4		2906,480 581,296	820,973 164,195	13,86	2661,83 532,37
11.	CrO ₂	40	544,28 [8] 535,91 [10]	586,772	181,797	13,31	532,60
12.	Cr ₄ O ₉ CrO _{2,25}	42		2336,032 591,508	811,456 202,864	12,64	2124,22 531,05
13.	Cr ₅ O ₁₂ CrO _{2,4}	43,2		2966,125 593,225	1073,99 214,798	12,25	2646,08 529,22
14.	Cr ₂ O ₅ CrO _{2,5}	44		1187,802 593,901	444,708 222,354	11,99	1055,28 527,64
15.	Cr ₅ O ₁₃ CrO _{2,6}	44,8		2970,952 594,190	1147,498 229,500	11,74	2629,00 525,80
16.	CrO ₃	48	513,45 [7] 506,25 [8] 503,25 [10]	590,362±3,347	251,185	10,77	516,81



Зависимость удельной энергии Гиббса образования от состава оксидов хрома: 1 – ОТР-1; 2 – ОТР-2; 3 – ОТР-3 (x – расчет, ● – эксперимент)

Литература

1. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия электрона в водном растворе // Журнал физической химии. - 1977. - Т. 51. - №4. - С. 968-969.
2. Рябухин А.Г. Р-потенциал. // Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 1999. - Вып. 3. - С. 23-25.

3. Рябухин А.Г. Способ согласования термических свойств веществ // Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 2000. - Вып. 2. - С. 29-31.

4. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: Монография. - Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. - 115 с.

5. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Энтропия кристаллических оксидов хрома // Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 2005. - Вып. 4(30). - С. 36-40.

6. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Расчет стандартной энтальпии кристаллических оксидов хрома. // Изв. ЧНЦ УрО РАН (в печати).

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

8. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1965. - 240 с.

9. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. / Под ред. проф. К.В. Астахова. - М.: Изд-во иностр. лит., 1954. - 400 с.

10. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зефинова. - М.: Атомиздат, 1965. - 460 с.