

# РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ТИТАНА

А.Г. Рябухин

## Введение

Энтропия является важной термодинамической и теплотехнической характеристикой, так как определяет необратимую часть тепловой энергии, то есть определяет КПД и необратимость системы. Энтропия - структурно-чувствительное свойство, которое изменяется даже при аллотропических и иных изменениях пространственного расположения частиц.

Многочисленные попытки вычисления энтропии сложных соединений суммированием энтропии элементов или их инкрементов не дают результатов, согласующихся с экспериментальными данными. Для простых веществ в состоянии идеальных газов статистическая физика дает теоретическое решение для величины энтропии [1]. Для растворов тоже имеются некоторые решения [2-8].

Сложно обстоит дело с кристаллическими веществами, но именно они представляют теоретический и огромный практический интерес. Особенно это касается оксидов (самых распространенных в природе и в шлаках соединений). При раскислении сталей существенная доля важных легирующих компонентов (V, Ti, Mn и др.) переходит в шлак. Зачастую концентрация в шлаке может достигать их содержания в бедных рудах. Поэтому разумное сохранение (складирование) шлаков имеет колоссальное экономическое и экологическое значение.

## Математическая модель

В работах [9-11] дана математическая модель расчетов теплоемкости оксидов (дальтонилов и бертоллидов). Сущность этой модели состоит в том, что обратная величина интегрального значения свойства равна сумме обратных величин компонентов с учетом объемной структурной постоянной. Эта модель показала хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными с теплоемкостью многочисленных оксидов и их температурных зависимостей [11]. Поэтому оправдала себя идея деления  $C_{p-x}$  на области твердых растворов.

В основу разрабатываемой математической модели расчета энтропии кристаллических оксидов положена сущность модели теплоемкости.

Принципиальные положения модели:

1. Абсолютная энтропия сложного вещества складывается из двух величин: энтропии, связанной с массой соединения ( $\Delta S_m$  - от mass), и энтропии, связанной с межчастичным взаимодействием ( $\Delta S_m$  - от interaction). Все расчеты относятся к 1 молю металла, а энтропии выражены в Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.

$$S = \Delta S_m + \Delta S_m; \quad (1)$$

$$\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M. \quad (2)$$

Так как рассматривается кристаллическое состояние, то у частиц имеется только одна степень свободы поступательного движения - вдоль пути реакции. Отсюда  $\frac{1}{2} R$ .  $M$  - относительная молекулярная масса, отнесенная к 1 молю металла.

$\Delta S_m$  рассчитывается как разность известных величин  $S$  и  $\Delta S_m$ .

$$\Delta S_m = S - \Delta S_m. \quad (3)$$

2. В зависимости от электронного строения атомов, а следовательно от числа степеней окисления и характера химических взаимодействий, определяющих структуру вещества, диктуется возможность и необходимость образования нескольких областей твердых растворов (ОТР)

3. В каждой ОТР выделяется кристаллообразующий компонент (КО). В 1 ОТР кристаллообразующим является металл, во 2 ОТР - MeO или близкий по составу оксид с установленной кристаллической структурой и известной энтропией. При образовании 3 ОТР в качестве КО выступает оксид, ближайший к границе 2 ОТР.

4. Расчетное уравнение имеет вид

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{\Delta S_m(\text{KO})} - \frac{x - x_{\text{KO}}}{k[\Delta S_m(\text{O}) + \Delta S_m(\text{KO})]} \quad (4)$$

где  $k$  - структурная постоянная [1, 11], количественно характеризующая пространственное расположение взаимодействующих частиц. При переходе от сочетания одних структур (например, 1 ОТР) к другому (например, 2 ОТР) происходит изменение величины  $k$ . При этом изменяется и угол наклона линейной зависимости (4). Величина  $k$  в каждой ОТР определяется сочетанием структурных констант, характерных для границ ОТР.

5.  $\Delta S_m$  не является функцией температуры, поэтому температурная зависимость энтропии определяется изменениями  $\Delta S_m$  компонентов.

## Результаты расчетов и их обсуждение

Экспериментальные данные для расчетов взяты из [12, с. 593; 13, с. 351; 14; 15].

В качестве объектов для определения адекватности расчетов и экспериментальных (справочных) величин выбраны систем титан - кислород. Этот металл образует стехиометрические (дальтониловы) и нестехиометрические (бертоллиды) оксиды, для которых имеются достаточно надежные

экспериментальные данные по составам, структуре и энтропиям.

Постоянным компонентом оксидов является кислород. При адсорбции, которая предшествует образованию сложного соединения (в результате химического взаимодействия), газы диссоциируют на радикалы или атомы [17, с. 373]. Атомы не находятся в свободном состоянии, при адсорбции они сразу вступают в связь с металлом или диффундируют через оксид.

$$S^0(\text{O}_2, 298, \text{г}) = 205,035 \pm 0,008;$$

$$S_m = \frac{1}{2} R \ln 15,9994 = 11,5261;$$

$$S_m(\text{O}) = 102,5175 - 11,5261 = 90,9914.$$

Эта величина будет использоваться в расчетах.

### Система титан - кислород

В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчетов для системы Ti-O. Ti кристаллизуется в структуре ГПУ (Mg), TiO - в ГЦК

(NaCl), TiO<sub>2</sub> (рутил) - в тетрагональной (TiO<sub>2</sub>).

В первой ОТР кристаллообразующим является металл (титан). Постепенно структура ГПУ (Mg) переходит в структуру ГЦК (NaCl). Этому соответствует структурная постоянная  $k_1 = \sqrt{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} = 0,81650$ .

Уравнение (4) приобретает вид:

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO}_x)} = \frac{1}{\Delta S_m(\text{Ti})} - \frac{x}{0,8165 [\Delta S_m(\text{O}) + \Delta S_m(\text{Ti})]} \quad (5)$$

После подстановки экспериментальных величин, получаем:

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO}_x)} = 0,06877 - 0,01161x. \quad (6)$$

Во второй ОТР кристаллообразующим является TiO. В этом случае наблюдается переход от

Энтропии оксидов титана

Таблица 1

	Вещество	Структура	M	S [14, 15]	$\Delta S_m$ ур. (2)	$\Delta S_m$ ур. (3)	$\Delta S_m^{-1}$	$\Delta S_m^{-1}$ ур. (6) ур. (8)	S ур. (1)
1	Ti	ГПУ (Mg)	47,90	30,627 ± 0,084	16,085	14,542	0,06877	0,06880	30,626
2	TiO	ГЦК (NaCl)	63,90	34,769 ± 0,209	17,283	17,486	0,05719	0,05717	34,775
3	TiO <sub>1,5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	моно	71,90	40,604 ± 0,209	17,773	22,831	0,04380	0,04407	40,464
4	TiO <sub>1,667</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	моно	74,567	43,123 ± 0,418	17,925	25,198	0,03969	0,03970	43,116
5	TiO <sub>1,75</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	трикл	75,90	44,622 ± 0,628	17,998	26,624	0,03756	0,03731	44,658
6	TiO <sub>2</sub> (рутил)	тетр	79,90	50,620 ± 0,209	18,212	32,408	0,03086	0,03095	50,522

Энтропии нестехиометрических оксидов титана и их AG

Таблица 2

	Вещество	M	$\Delta S_m$	$\Delta S_m$ расч. ур. (6), (8)	$\Delta S_m^{-1}$	$\Delta S_{\text{расч}}$ ур. (3)	$-\Delta_f H$ [14]	$-P$ ур. (9)	$-\Delta_f S$ ур. (10)	$-\Delta_f G$ ур. (11)
1	TiO <sub>0,1</sub>	49,50	16,221	14,791	0,0676	31,012	57,321	40,875	9,863	54,380
2	TiO <sub>0,2</sub>	51,10	16,354	15,049	0,0668	31,403	114,64	51,131	19,728	108,76
3	TiO <sub>0,3</sub>	52,70	16,482	15,317	0,0653	31,797	171,96	61,382	29,583	163,14
4	TiO <sub>0,4</sub>	54,30	16,606	15,594	0,0641	32,200	229,28	71,634	39,434	217,53
5	TiO <sub>0,5</sub>	55,90	16,727	15,878	0,0630	32,605	286,60	85,886	49,281	270,72
6	TiO <sub>0,67</sub>	58,57	16,920	16,384	0,0610	33,304	382,14	98,972	65,668	362,56
7	TiO <sub>0,8</sub>	60,70	17,069	16,811	0,0595	33,380	433,88	112,64	78,761	410,40
8	TiO <sub>0,9</sub>	62,30	17,177	17,145	0,0583	34,322	479,91	122,89	88,571	453,50
9	TiO <sub>1,01</sub>	64,06	17,293	17,574	0,0569	34,867	530,50	134,17	99,303	500,89
10	TiO <sub>1,1</sub>	65,50	17,386	18,337	0,0545	35,723	571,95	143,40	107,68	539,85
11	TiO <sub>1,20</sub>	67,10	17,486	19,352	0,0519	36,738	617,98	153,65	116,91	583,12
12	TiO <sub>1,22</sub>	67,72	17,506	19,463	0,0514	36,969	627,18	155,70	118,73	591,78
13	TiO <sub>1,25</sub>	67,90	17,535	19,767	0,0506	37,302	640,99	158,77	121,47	604,77
14	TiO <sub>1,33</sub>	69,23	17,616	20,662	0,0484	38,278	679,34	167,32	129,04	640,87

структуры ГЦК (NaCl) к тетрагональной у  $\text{TiO}_2$ . Этому переходу отвечает структурная постоянная

$$k_2 = 1 - \frac{1}{K(\text{темп})} = 1 - \frac{3\sqrt{3}}{8} = 0,35048. \text{ При } x > 1:$$

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO}_x)} = \frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO})} \cdot \frac{x-1}{0,35048[\Delta S_m(\text{O}) + \Delta S_m(\text{TiO})]} \quad (7)$$

После подстановки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO}_x)} = 0,08347 - 0,0263x \quad (8)$$

Результаты расчетов по уравнениям (6) и (8) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

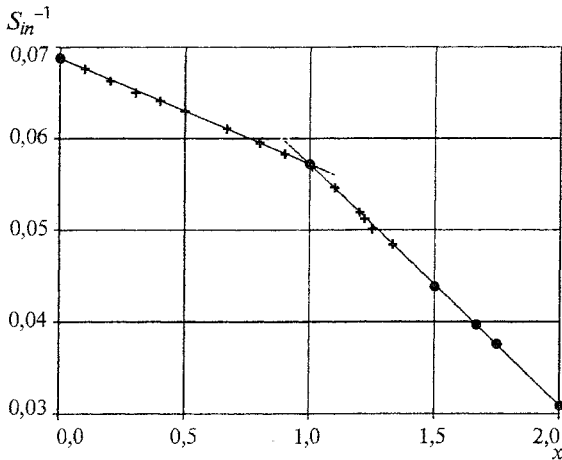


Рис. 1. Зависимость обратной величины энтропии взаимодействия от состава оксидов титана:  
+ – эксперимент; • – расчет

Из сравнения полученных расчетных величин  $\Delta S_m^{-1}$  и  $S$  с экспериментальными следует, что согласие не выходит за пределы доверительных интервалов последних.

Данные рис. 1 показывают хорошее согласие расчетных данных по линейным уравнениям (6) и (8) с опытными данными.

Полученные результаты позволяют использовать уравнения (6) и (8) для расчета энтропии нестехиометрических оксидов титана, для которых в справочной литературе приводятся данные по составам [15], структурам [15-17], энтальпиям образования [15, 17]. Наши расчеты являются предсказательными, они могут служить ориентирами для экспериментальных исследований.

В табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты расчетов по уравнениям (6) и (8).

Полученные данные позволяют определить  $\Delta G$  нестехиометрических оксидов титана (бертолидов). В работах автора [1, 6, 18] обоснована и подтверждена справочными результатами перспективность использования Пи-потенциала (P)

$$P(\text{TiO}_x) = -S(\text{Ti}) - xS(\text{O}). \quad (9)$$

С другой стороны

$$P(\text{TiO}_x) = \Delta_f S(\text{TiO}_x) - S(\text{TiO}_x). \quad (10)$$

Решение уравнений (9) и (10) позволяет определить  $\Delta_f S$ .

$$\Delta_f G = \Delta_f H - T\Delta_f S. \quad (11)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

#### Выводы

1. Предложена модель расчета энтропии кристаллических оксидов.

2. Измеряемая энтропия включает две компоненты: определяемая массой  $\Delta S_m$  (mass) и взаимодействием  $\Delta S_{in}$  (interaction).

3. Математическая часть модели предусматривает аддитивность обратных величин  $\Delta S_{in}$  компонентов с учетом кристаллического строения веществ.

4. Адекватность расчетов и экспериментов показана на примерах стехиометрических и нестехиометрических оксидов титана.

5. Математическая модель обладает подтвержденным свойством предсказательности.

6. Зависимость величины энтропии взаимодействия от зарядности ионов, количества и распределения электронов, магнитной восприимчивости, температуры и т.д. требует специальных исследований  $\Delta S_{in}$ .

#### Литература

1. Э.А. Мелвин - Хьюз. *Физическая химия*. - М.: ИИЛ, 1962. - Кн. Iу2. - 1148 с.
2. Рябухин А.Г. *Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: Монография*. - Челябинск: изд-во ЮУрГУ. — 115 с.
3. Рябухин А.Г. *Электрохимические и коррозионные свойства пористых электродов*. - Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1976. - 132 с.
4. Латимер В.М. *Окислительные состояния элементов и их потенциал в водных растворах*. - М.: ИИЛ, 1954. - 400 с.
5. Рябухин А.Г. *Расчет стандартной энтропии гидратированных катионов*// Журн. физ. химии. - 1981. - Т. LV. - №7. - С. 1670-1673.
6. Рябухин А.Г. *Стандартная энтропия электрона в водном растворе*// Журн. физ. химии. - 1977. - Т. LI. - №4. ~ С. 968-969.
7. Рябухин А.Г. *Стандартная энтропия катионов ( $s^2p^6$ ) в водном растворе*// Изв. ЧМЗ УрО РАН. - Челябинск, 2000. - Вып. 3. - С. 26-27.
8. Рябухин А.Г. *Энтропия гидратации катионов ( $s^2p^6$ )*// М.е. ЧМЗ УрО РАН. - Челябинск, 2000. - Вып. 3. - С. 77-78.
9. Рябухин А.Г. *Расчет молярных теплоемкостей  $S^0$  нестехиометрических бинарных соединений (бертолидов)*// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2003. - Вып. 4. - №8. ~ С. 134-141.
10. Рябухин А.Г. *Модель расчета стандартных теплоемкостей  $S^0$  нестехиометрических соединений*// Изв. ЧМЗ УрО РАН. - Челябинск, 2003. - Вып. 4(21). - С. 38-42.

- 
11. Рябухин А.Г., Стенников М.А. *Теплоемкость кристаллических оксидов: Монография.* - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. - 87 с.
12. *Химическая энциклопедия.* - М.: БРЭ, 1995. - Т. 4. - 639 с.
13. *Химическая энциклопедия.* - М.: СЭ, 198. - Т. 1. - 623 с.
14. *Термические константы веществ: Справ, в 10 вып./ Под ред. В.П Глушко.* - М.: АН СССР, 1974. - Т. VII, ч. 1. - 342 с.
15. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ, изд.: в 4 т./ Под ред. В.П. Глушко - М: Наука, 1978. - Т. I кн. 2. - 326 с; 1982. - Г. IV, кн. 2. - 559 с.*
16. *Физико-химические свойства окислов: Справ./ Под ред. Г.В. Самсонова.* - М.: Металлургия, 1978. - 471 с.
17. Глестон С, Лейдлер К., Эйринг Г. *Теория абсолютных скоростей реакций: пер. с англ.* - М.: НИЛ, 1948. - 583 с.
18. Рябухин А.Г. *Способ согласования термических свойств веществ// Изв. ЧНЦ УрО РАН.* - Челябинск, 2000. - Вып. 2. - С. 29-31.