

02.00.04

Г90

На правах рукописи



Груба Оксана Николаевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ
ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ
ОКСИДОВ, КАРБИДОВ И СИЛИЦИДОВ ХРОМА**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск

2007

Челябинский госуниверситет
Институт химии

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор
Рябухин Александр Григорьевич.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Песин Леонид Абрамович;**
доктор химических наук,
профессор **Бухтояров Олег Иванович.**

Ведущее предприятие – ОАО «Научно-исследовательский институт металлургии» (НИИМ), г. Челябинск.

Защита состоится 16 мая 2007 г., в «___» часов, на заседании диссертационного совета Д212.298.04 Южно-Уральского государственного университета по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «___» _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Гельчинский Б.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время происходит интенсивное расширение экспериментальных данных о термодинамических свойствах различных веществ и термодинамических параметрах химических реакций. Вместе с тем быстрое расширение номенклатуры химических соединений, применяющихся в различных отраслях новой техники, приводит к тому, что экспериментальное определение термодинамических параметров различных веществ и реакций не успевает удовлетворять все возрастающим потребностям в новых данных, что и является предпосылкой к созданию разнообразных методов приближенных расчетов. В настоящее время отсутствуют убедительные методики расчета термодинамических характеристик (C_p° , S° , $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$) для малоизученных кристаллических веществ, адекватные имеющимся справочным данным.

Цель и основные задачи. Цель данной работы состоит в определении термодинамических параметров (C_p° , S° , $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$) для бинарных кристаллических соединений хрома (оксидов, карбидов и силицидов) произвольного состава. Для достижения поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- разработать математические модели расчета стандартной молярной теплоемкости C_p° и стандартной энтропии S° бинарных кристаллических соединений металлов Me_2A_3 (компонент A – кристаллическое вещество);
- разработать математическую модель расчета энтропии S_T° бинарных кристаллических соединений металлов при температурах, отличающихся от стандартной;
- опираясь на разработанные математические модели и известные термодинамические зависимости, рассчитать C_p° , S_T° , $\Delta_f S_T^\circ$, $\Delta_f H_T^\circ$ и $\Delta_f G_T^\circ$ оксидов, карбидов и силицидов хрома при различных температурах.

Научная новизна выносимых на защиту результатов работы:

- построены математические модели расчета теплоемкости, энтропии при стандартных условиях в зависимости от состава бинарного соединения Me_2A_3 , если при стандартных условиях компонент A – кристаллическое вещество;
- разработана математическая модель расчета энтропии бинарных кристаллических соединений при различных температурах.

Практическая значимость работы:

– рассчитаны термодинамические характеристики (C_p° , S_{298}° , $\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\Delta_f G_{298}^\circ$) малоизученных экспериментально оксидов, карбидов и силицидов хрома;

– уточнены значения известных термодинамических характеристик некоторых оксидов, карбидов и силицидов хрома при стандартных условиях;

– определены уравнения зависимостей молярной теплоемкости от температуры для стехиометрических и нестехиометрических оксидов (Cr_3O , CrO , Cr_3O_4 , Cr_3O_5 , Cr_5O_{12} , Cr_2O_3), карбидов (Cr_6C , Cr_4C , Cr_3C , Cr_5C_2) и силицидов хрома (Cr_2Si , Cr_2Si_3);

– рассчитаны величины S_T° , $\Delta_f S_T^\circ$, $\Delta_f H_T^\circ$ соединений хрома (оксидов, карбидов, силицидов) произвольного состава;

– рассчитаны значения энергий Гиббса образования оксидов, карбидов и силицидов хрома произвольного состава при различных температурах.

Апробация работы. Основные материалы диссертации были представлены на Второй международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (февраль 2006 г., г. Санкт-Петербург); на 8-м Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (октябрь 2006 г., г. Курган).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 11 публикациях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка: из 73 наименований, приложений, изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 16 рисунков и 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор в качестве объектов исследования бинарных систем: «хром – кислород» (оксиды CrO_x), «хром – углерод» (карбиды CrC_x) и «хром – кремний» (силициды $CrSi_x$).

В первой главе обобщены и проанализированы существующие методики расчета (теоретические модели и методы приближенных расчетов) основных термодинамических характеристик для кристаллических веществ на базе работ В.М. Латимера, В.А. Киреева, М.Х. Карапетьянца, В.В. Тарасова, А.Ф. Канус-

тинского, В.В. Фомина, А.Г. Рябухина, Г.К. Моисеева и др. Показано, что для расчета теплоемкостей бинарных кристаллических соединений Me_nA_2 (компонент A_2 – газ) наиболее корректным является использование гиперболической модели А.Г. Рябухина. Основные положения модели:

- диаграмма «свойство–состав» делится на n областей квазиравновесных твердых растворов (ОТР), в каждой из которых выделяется кристаллообразующее вещество (KO) – устойчивое соединение с известной структурой и термодимическими характеристиками;

- монотонное изменение свойства соединений с изменением состава внутри каждой ОТР сопровождается переходом от одной кристаллической структуры к другой, что выражается структурным коэффициентом K_n , являющимся специфической величиной для каждой конкретной области; структурный коэффициент любой области является комбинацией линейных характеристик расположения частиц k соединений, соответствующих границам областей (или близких к ним), с учетом координационных чисел решеток $k_{n,i}$;

- аналитическое уравнение для расчета теплоемкости

$$C_p^{-1}(Me_nA_x) = C_p^{-1}(KO) \pm \frac{x - x_{KO}}{\frac{1}{2}C_p(A_2) + (1 + K_n)C_p(KO)}, \quad (1)$$

где $C_p(KO)$ – молярная теплоемкость кристаллообразующего вещества; x_{KO} и x – отношение числа моль газообразного компонента A на число моль металла в кристаллообразующем и в рассматриваемых соединениях соответственно.

Для определения температурных зависимостей теплоемкостей бинарных соединений произвольного состава принято, что в области устойчивости кристаллообразующего компонента (отсутствие в данном температурном интервале полиморфизма) структурный коэффициент K_n не зависит от температуры. Таким образом, зависимость теплоемкости Me_nA_x от температуры определяется температурными зависимостями теплоемкостей кристаллообразующего вещества (металла) и газообразного компонента A_2 .

Далее показано, что существующие методики расчета энтропии и энтальпии образования кристаллических веществ из-за отсутствия теоретической базы не универсальны и дают лишь избирательную согласованность с экспериментом, а отсутствие учета внутреннего строения вещества не позволяет достоверно оценить термодимические характеристики нестехиометрических соединений.

Вторая глава посвящена описанию используемых математических моделей расчета молярной теплоемкости, энтропии, энтальпии образования и энергии

Гиббса образования. Основные понятия и обозначения приняты те же, что и в гиперболической модели расчета теплоемкости А.Г. Рябухина. Для всех используемых моделей при определении структурных коэффициентов K_n областей предложена преемственность линейных характеристик расположения частиц k , описывающих структуры граничных соединений.

В математической модели расчета теплоемкости для случаев, когда при стандартных условиях второй компонент A является кристаллическим веществом, уравнение (1) преобразуем:

$$C_p^{-1}(MeA_x) = C_p^{-1}(KO) \pm \frac{x - x_{KO}}{K_n [x_n C_p(A) + C_p(KO)]}, \quad (2)$$

где x_n – координата внешней (правой) границы рассматриваемой ОТР.

При разработке математической модели расчета энтропии бинарных кристаллических соединений произвольного состава были использованы основные положения модели, предложенной А.Г. Рябухиным для расчета энтропии соединений вида $Me_n A_z$ (компонент A_z – газ).

1. Энтропия сложного вещества складывается из двух независимых величин: S_m (индекс от слова *mass*), связанной с массой, и S_{in} (от *interaction*), определяемой межчастичным взаимодействием:

$$S = S_m + S_{in}. \quad (3)$$

2. Первое слагаемое $S_m = \frac{1}{2} R \ln M$, где R – универсальная газовая постоянная; M – относительная атомная масса металла или молекулярная масса соединения, отнесенная к одному моллю металла.

3. Обратная величина S_{in} бинарного вещества определяется из обратных величин S_{in} компонентов с учетом состава и кристаллических структур. В общем виде расчетное уравнение зависимости ΔS_{in}^{-1} соединения от его состава x выглядит следующим образом:

$$S_{in}^{-1}(MeA_x) = S_{in}^{-1}(KO) \pm \frac{x - x_{KO}}{K_n [S_{in}(A) + S_{in}(KO)]}. \quad (4)$$

4. Для случая, когда при стандартных условиях компонент A – кристаллическое вещество, в работе предложено использовать следующее уравнение:

$$S_{in}^{-1}(MeA_x) = S_{in}^{-1}(KO) \pm \frac{x - x_{KO}}{K_n [x_n S_{in}(A) + S_{in}(KO)]}. \quad (5)$$

5. При расчете энтропий бинарных кристаллических соединений произвольного состава для различных температур предполагалось, что величина K_n не зависит от температуры.

Согласно используемой модели, предложенной А.Г. Рябухиным, стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ (MeA_x)$ выражается в единицах удельной энтальпии h :

$$h = \frac{-\Delta_f H_{298}^\circ}{\Sigma z}, \quad (6)$$

где $\Sigma z = z(Me) + x z(A)$ (z – порядковые номера элементов в Периодической таблице Д.И. Менделеева). Зависимость h от состава в рамках одной ОТР можно описать уравнением вида

$$h = a_h + K_h x. \quad (7)$$

Графически эта зависимость имеет вид ломаной прямой. Координаты точек перелома отвечают границам между областями твердых растворов.

Расчет $\Delta_f G_T^\circ$ проводился по уравнению Гиббса. Для определения энтропии образования вещества $\Delta_f S_T^\circ (Me_y A_z)$ использовали уравнение

$$\Delta_f S_T^\circ (Me_y A_z) = S_T^\circ (Me_y A_z) - [y S_T^\circ (Me) + z S_T^\circ (A)], \quad (8)$$

где $S_T^\circ (Me_y A_z)$, $S_T^\circ (Me)$, $S_T^\circ (A)$ – абсолютные энтропии соединения $Me_y A_z$, металла и второго компонента A , соответственно. Очевидно, что удельная энергия Гиббса g , определяемая из уравнения

$$g = -\frac{\Delta_f G_{298}^\circ}{\Sigma z}, \quad (9)$$

подобно удельной энтальпии h , характеризуется такими же областями твердых растворов. Зависимости $h(x)$ и $\Delta S_m^{-1}(x)$ внутри ОТР являются линейными функциями состава, следовательно, и зависимость $g(x)$ должна иметь аналогичный линейный характер:

$$g = a_g + K_g x. \quad (10)$$

Линейная зависимость удельной энергии Гиббса от состава в пределах одной области твердых растворов при стандартных условиях позволяет рассчитать $\Delta_f G_{298}^\circ$ для веществ любого состава, находящихся в этой области.

При температурах, отличных от стандартной, зависимость $g-x$ перестает быть линейной, так как структурный коэффициент K_g , являясь комбинацией $K_h(h-x)$ и $K_s T(\Delta S_m^{-1} - x)$, фактически представляет собой полуэмпирическую величину, зависящую от температуры.

В работе C_p , S , $\Delta_f S$ выражены в Дж/моль·К, $\Delta_f H$, $\Delta_f G$ – в кДж/моль·К.

В третьей главе по изложенным выше методикам проведены расчеты термодинамических характеристик для бинарных кристаллических соединений системы «хром – кислород».

В литературе упоминается более двадцати оксидов хрома, главным образом нестехиометрического состава. Полная информация о структуре и термодинамических характеристиках приводится только для четырех из них. Расчеты стандартной молярной теплоемкости оксидов хрома и их температурные зависимости проведены и подробно описаны в работах А.Г. Рябухина и М.А. Стенникова

ЭНТРОПИЯ. Анализ имеющихся экспериментальных данных по системе Cr – O позволил считать, что поле диаграммы $S_m^{-1} - x$ содержит три области:

ОТР-1: Cr(OЦК-2) – Cr₃O(кубич.-4) – ... – CrO(ГЦК-4);

ОТР-2: CrO(ГЦК-4) – ... – Cr₂O₃(ГПУ-4);

ОТР-3: Cr₂O₃(ГПУ-4) – ... – CrO₂(тетраг.-4) – ... – CrO₃(ромб.-4).

ОТР-1: Cr – CrO ($x = 0...1,0$), КО – Cr. Металлический хром кристаллизуется в ОЦК структуре (α -Fe), CrO – ГЦК (NaCl), тогда

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{куб}} \cdot k_{\text{кв}} = \frac{\sqrt{2}}{8} \cdot \frac{1}{8} \cdot 4 = 0,088388$$

ОТР-2: CrO – Cr₂O₃ ($x = 1,0...1,5$), КО – Cr₂O₃ (CrO_{1,5}). Во второй ОТР наблюдается переход от структуры ГЦК (NaCl), в которой кристаллизуется оксид хрома (II), к структуре ГПУ или ромбоэдрической (РЭ), характерной для соединения Cr₂O₃, принадлежащего верхней границе этой области,

$$K_2 = k_{\text{квб}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{кв}} = \frac{1}{8} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 0,216506$$

ОТР-3: Cr₂O₃ – CrO₃ ($x = 1,5...3,0$), КО – Cr₂O₃ (CrO_{1,5}). В третьей ОТР происходит переход от ГПУ-структуры к ромбоэдрической

$$K_3 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{ромб}} \cdot k_{\text{кв}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{\sqrt{6}}{9} \cdot 4 = 0,471405$$

Уравнение (4) для ОТР-1, 2 и 3 соответственно принимает вид:

$$S_m^{-1}(\text{CrO}_x) = S_m^{-1}(\text{Cr}) - \frac{x - 0}{K_1 [S_m(\text{O}) + S_m(\text{Cr})]}, \quad (11)$$

$$S_m^{-1}(\text{CrO}_x) = S_m^{-1}(\text{CrO}_{1,5}) + \frac{x - 1,5}{K_2 [S_m(\text{O}) + S_m(\text{CrO}_{1,5})]}, \quad (12)$$

$$S_m^{-1}(\text{CrO}_x) = S_m^{-1}(\text{CrO}_{1,5}) - \frac{x - 1,5}{K_3 [S_m(\text{O}) + S_m(\text{CrO}_{1,5})]}. \quad (13)$$

Или окончательно после подстановки численных величин для $T = 298 \text{ K}$:

$$S_m^{-1}(\text{CrO}_x) = 0,13931 - 0,11525x, \quad x = 0 \dots 1,0; \quad (14)$$

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrO}_x) = -0,01673 + 0,04067x, \quad x = 1,0 \dots 1,5; \quad (15)$$

$$S_m^{-1}(\text{CrO}_x) = 0,07232 - 0,01870x, \quad x = 1,5 \dots 3,0. \quad (16)$$

Результаты расчетов по уравнениям (14)–(16) для ОТР-1, ОТР-2 и ОТР-3 приведены в табл. 1 и на рис. 1 (линия 1).

Таблица 1

Экспериментальные данные и результаты расчета молярных энтропий (Дж/моль·К) кристаллических оксидов хрома, $T = 298 \text{ K}$

Вещество	Структура	$S_{298}^{\text{о(эксп.)}}$	S_m	$S_m^{-1(\text{эксп.})}$	$S_m^{-1(\text{расч.})}$	$S_{298}^{\text{о(расч.)}}$
Cr	ОЦК ($\alpha\text{-Fe}$)	23,604 \pm 0,209	16,426	0,13931		..
Cr ₃ O CrO _{0,333}	Кубич.	–	16,832	–	0,10089	80,229 26,743
CrO	ГЦК (NaCl)	59,620 \pm 0,126	17,541	0,02376	0,02400 \pm \pm 0,0006	59,208 \pm 0,104
Cr ₃ O ₄ CrO _{1,333}	Шпинель (MgAl ₂ O ₄)	–	17,833	–	0,04115	133,413 44,471
Cr ₂ O ₃ CrO _{1,5}	ГПУ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	81,170 \pm 1,256 40,585	18,003	0,04428	0,04428	81,182 \pm 0,004 40,591 \pm 0,002
Cr ₃ O ₅ CrO _{1,667}	–	–	18,147	–	0,04115	127,338 42,446
CrO ₂	Тетрагон.	47,018 \pm 0,419	18,420	0,03497	0,03492	47,058
Cr ₅ O ₁₂ CrO _{2,4}	Ромбич.	281 56,2	18,725	0,02668	0,02744	275,840 55,168
Cr ₇ O ₅ CrO _{2,5}	Монокл.	116 58	18,798	0,02551	0,02557	115,812 57,906
CrO ₃	Ромбич.	80,512 \pm 1,256	19,144	0,01630	0,01622	80,796

Совместное решение уравнений модели позволяет аналитически определить составы оксидов, соответствующих границам раздела областей твердых растворов: $x_{1-2}(\text{CrO}_x) = 1,00077$ и $x_{2-3}(\text{CrO}_x) = 1,49992$, что подтверждает правильность выбора границ областей.

Второй компонент O₂ оксидов при стандартных условиях находится в газообразном состоянии. Изменение температуры оказывает неоднозначное воздействие на энтропию веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях (газ, кристалл), а соответственно и на ΔS_m каждого из них. Таким образом, исполь-

зование в качестве первого приближения $K_n(298) \approx K_n(T)$ при расчетах энтро-

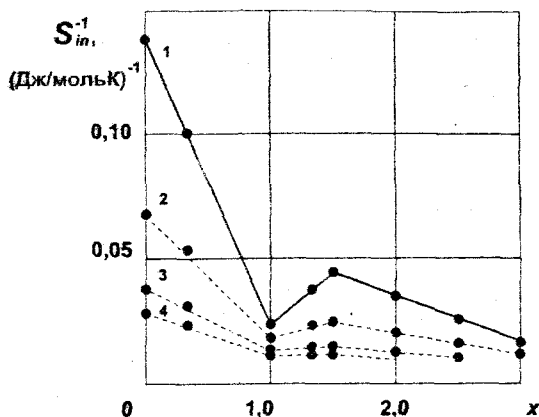


Рис. 1. Изотермы зависимости обратной энтропии взаимодействия оксидов хрома от состава: 1 - 298 К, 2 - 400 К, 3 - 600 К, 4 - 800 К, • - эксперимент. — - расчет

пии в данном случае недопустимо. Для расчета величин S_T использовали уравнение Кирхгофа и температурные зависимости $C_p(T)$, приведенные в литературе, а также полученные из расчетов А.Г. Рябухина и М.А. Стенникова. Графическая интерпретация результатов расчетов (рис. 1) показывает, что характер зависимости $S_{in}^{-1}(x)$ и при температурах, отличающихся от 298 К, остается прежним во всех областях

ОТР с границами $x_{1-2}(CrO_x) = 1,0$ (соединение CrO) и $x_{2-3}(CrO_x) = 1,5$ (соединение Cr_2O_3). При сохранении линейного характера зависимости $S_{in}^{-1} - x$ в пределах каждой ОТР угол наклона меняется, что связано с температурной зависимостью энтропий взаимодействия компонентов. С ростом температуры состав, отвечающий границе раздела областей ОТР-1 и ОТР-2 стремится к 1,0 (оксид CrO).

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ. В связи с тем, что переход от одной области к другой (границы между областями) определяется изменением структуры соединений, положим, что и для диаграммы $h - x$ количество областей и их границы останутся прежними.

В области ОТР-1 ($x = 0 \dots 1,0$) в соответствии с $\Delta_f H_{298}^\circ(Cr, kp.) = 0$ уравнение, описывающее зависимость стандартной удельной энтальпии от состава (уравнение (7)) упрощается

$$h_1(CrO_x) = \frac{-\Delta_f H_{298}^\circ(CrO)}{\Sigma_z(CrO)} \cdot x = 12,9130x. \quad (17)$$

В ОТР-2 ($x = 1,0 \dots 1,5$) происходит переход от структуры ГЦК (соединение CrO) к ГПУ (соединение Cr_2O_3). Этому соответствует структурный коэффици-

ент K_2 , учитывающая изменение координационного числа решетки от $\kappa_{\text{КЧ}} = 6$ до $\kappa_{\text{КЧ}} = 12$ $K_2 = (\sqrt{3} - 1) \cdot 8 = 5,8564$.

Уравнение (7) для данной области принимает вид

$$h_2(\text{CrO}_x) = 7,0564 + 5,8564x. \quad (18)$$

В третьей области ($x = 1,5 \dots 3,0$) преобладающей структурой остается ГПУ с $\kappa_{\text{КЧ}} = 12$. В результате сочетания структурных констант примитивной кубической и ГПУ систем получаем $K_3 = \frac{2}{3} \cdot (\sqrt{2} - 1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 12 = 2,3432$. Расчетное

уравнение для ОТР-3 выглядит следующим образом:

$$h_3(\text{CrO}_x) = 19,3555 - 2,3432x. \quad (19)$$

Результаты расчетов по уравнениям (17)–(19) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Стандартная энтальпия образования оксидов хрома (кДж/моль)

Вещество	Σz	$-\Delta_f H_{298}^{\circ(\text{эсп.})}$	$h_{1,2,3}$	$-\Delta_f H_{298}^{\circ(\text{расч.})}$
Cr	24	0	0	0
Cr ₃ O				344,343
CrO _{0,333}	26,6666	—	4,3043	114,781
CrO	32	413,216	12,9130 ур. (18) 12,9128 ур. (19)	413,213±0,003
Cr ₂ O ₃		1140,558±1,674	15,8410 ур. (19)	1140,541±0,011
CrO _{1,5}	36	570,279±0,837	15,8407 ур. (20)	570,271±0,006
Cr ₃ O ₅		—		1730,419
CrO _{1,667}	37,3334		15,4502	576,806
CrO ₂	40	588,27	14,6691	586,764
Cr ₅ O ₁₂		2966,5		2966,073
CrO _{2,4}	43,2	593,3	13,7318	593,215
Cr ₂ O ₅		1200		1187,780
CrO _{2,5}	44	600	13,4975	593,890
CrO ₃	48	590,362±3,347	12,3259	591,643

Данные расчетов и экспериментов согласуются в пределах доверительных интервалов последних. Для граничного оксида Cr₂O₃ этот интервал значительно сужен.

Расчеты $\Delta_f H_T^0$ для оксидов хрома проводились по уравнению Кирхгофа.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ. Расчет $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CrO}_x)$

проводился по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Значения $\Delta_f G_T^\circ$ при температурах, отличных от стандартной, рассчитывались аналогично.

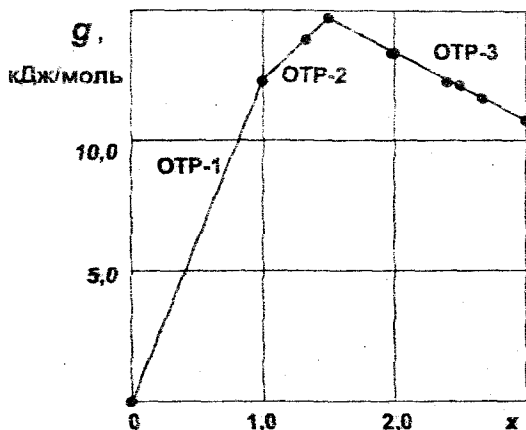


Рис. 2. Зависимость стандартной удельной энергии Гиббса образования оксидов хрома от состава:

• — эксперимент, — — расчет

На рис. 2 графически представлен вид зависимости $g(x)$. График зависимости удельной энергии Гиббса g от состава x , подобно удельной энтальпии h , образует при стандартных условиях три области твердых растворов в функции от состава x . Границы областей остаются теми же. Определенные аналитические зависимости $g(x)$ для каждой из трех выделенных ОТР позволили рассчитать ΔG для любых соединений, состав которых определен.

В четвертой главе рассмотрена система «хром — углерод».

ТЕПЛОЕМКОСТЬ. Из анализа имеющихся справочных данных следует, что в системе Cr—C должны быть выбраны две области твердых растворов:

ОТР-1: $\text{Cr}(\text{ОЦК-2}) - \text{Cr}_4\text{C}(\text{ГЦК-4, ОЦК-1}) - \text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{ГЦК-4}) - \text{Cr}_5\text{C}_2(\text{ГПУ-2})$;

ОТР-2: $\text{Cr}_5\text{C}_2(\text{ГПУ-2}) - \text{Cr}_7\text{C}_3(\text{ГПУ-8}) - \text{Cr}_3\text{C}_2(\text{ромб.-4})$.

ОТР-1: $\text{Cr} - \text{Cr}_5\text{C}_2$ ($x = 0 \dots 0,4$), $\text{КО} - \text{Cr}$. Для первой области структурный коэффициент $K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ-2}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4 = 1,73205$.

ОТР-2: $\text{Cr}_5\text{C}_2 - \text{Cr}_3\text{C}_2$ ($x = 0,4 \dots 0,66667$), $\text{КО} - \text{Cr}_7\text{C}_3$. Во второй ОТР структурный коэффициент $K_2 = k_{\text{ГПУ-2}} \cdot k_{\text{ромб.-4}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{2} \cdot (\sqrt{3} - 1) \cdot 6 = 2,19615$.

Расчетные уравнения (2) для ОТР-1 и ОТР-2 принимают соответственно вид:

$$C_p^{-1}(\text{CrC}_x) = 0,04246 - 0,02141x, \quad (20)$$

$$C_p^{-1}(\text{CrC}_x) = 0,03900 - 0,01281x. \quad (21)$$

Для определения теплоемкостей карбидов хрома при различных температурах использовались имеющиеся в литературе зависимости $C_p = f(T)$ для хрома, углерода и кристаллообразующего карбида – Cr_7C_3 . Результаты расчетов представлены в табл. 3. В верхних строках таблицы указаны теплоемкости, рассчитанные по полиномам, приведенным в справочной литературе, в нижних – рассчитанные по предлагаемой методике.

Таблица 3

Молярные теплоемкости карбидов хрома
при различных температурах (Дж/моль·К)

Вещество	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
Cr	23,550±0,126	27,007	30,262	32,686	34,870	36,958
C	8,554±0,167	13,405	17,318	19,276	20,667	21,836
Cr ₆ C	154,272	176,174	197,028	212,706	226,849	240,442
Cr ₄ C	107,816±0,418 107,792	122,809	137,180	148,055	157,891	166,206
Cr ₂₃ C ₆	624,523±2,929 623,714	709,412 710,381	796,546 793,375	854,100 856,240	903,099 913,116	948,730 959,046
Cr ₃ C	84,926	96,701	107,875	116,162	122,473	128,098
Cr ₅ C ₂	147,695±1,255 147,550±0,047	167,086	186,187	198,446	208,746	218,323
Cr ₇ C ₃	208,865±0,837 208,893	236,349 236,327	263,236 263,257	280,560 280,561	295,119 295,110	308,589 308,642
Cr ₃ C ₂	98,324±0,209 98,491	110,931 110,779	122,902 123,031	130,415 130,995	136,638 137,729	142,354 144,015

После математической обработки результатов расчета температурные зависимости теплоемкостей малоизученных карбидов хрома могут быть представлены в виде полиномов:

$$C_p(Cr_6C) = 168,253 + 61,501 \cdot 10^{-3}T - 28,304 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (22)$$

$$C_p(Cr_4C) = 116,962 + 42,903 \cdot 10^{-3}T - 19,228 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (23)$$

$$C_p(Cr_3C) = 95,824 + 28,146 \cdot 10^{-3}T - 17,155 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (24)$$

$$C_p(Cr_5C_2) = 168,684 + 43,068 \cdot 10^{-3}T - 30,123 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (25)$$

Линия, соединяющая точки раздела областей твердых растворов, до температуры приблизительно 600 К остается практически вертикальной с незначительным наклоном в сторону меньшего содержания углерода (x_{1-2} меняется от 0,40233 до 0,39360). При дальнейшем повышении температуры наблюдается явное смещение границы к соединениям с меньшим содержанием углерода до $x_{1-2} = 0,20576$ при 1200 К. Температурная зависимость молярной теплоемкости граничных карбидов имеет вид

$$C_p(\text{CrC}_{x_{1-2}}) = 36,742 + 3,053 \cdot 10^{-3} T - 7,525 \cdot 10^{-5} T^{-2}. \quad (26)$$

ЭНТРОПИЯ. Анализ имеющихся экспериментальных данных по энтропиям карбидов хрома (табл. 4) показал, что в системе Cr – C следует выделить две ОТР: первая включает соединения с кубической структурой, вторая – с более сложной. Границы областей, кристаллообразующие соединения остаются прежними.

ОТР-1: Cr – Cr₅C₂ (x = 0...0,4), KO – Cr. Для первой области структурный коэффициент $K_1 = k_{\text{ОЦК-2}} \cdot k_{\text{ГПУ-2}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{3}{8} \cdot 4 = 1,29904$.

ОТР-2: Cr₅C₂ – Cr₃C₂ (x = 0,4...0,66667), KO – Cr₇C₃. Во второй области постоянная $K_2 = k_{\text{ГПУ-2}} \cdot k_{\text{ромб.-4}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{3}{8} \cdot 2\sqrt{2} \cdot 4 = 4,24264$.

Расчетные уравнения (4) для ОТР-1 и ОТР-2 принимают соответственно вид:

$$S_m^{-1}(\text{CrC}_x) = 0,13931 - 0,14415 x, \quad (27)$$

$$S_m^{-1}(\text{CrC}_x) = 0,07174 + 0,02622 x. \quad (28)$$

В табл. 4 приведены результаты расчета энтропий карбидов хрома при различных температурах. В верхних строках таблицы приведены значения, рассчитанные по литературным аналитическим зависимостям, в нижних – рассчитанные по изложенной выше методике. Граница, разделяющая ОТР, до температуры ~ 400 К первоначально незначительно обогащается углеродом (x_{1-2} меняется от 0,39661 до 0,41306), при дальнейшем повышении температуры – смещается влево к карбидам с меньшим содержанием углерода.

В качестве проверки сходимости результатов расчета было проведено определение энтропий карбидов в том же температурном диапазоне по уравнению Кирхгофа с использованием уравнений (22)–(25). Результаты также представлены в табл. 4 (в круглых скобках). Значения энтропий, рассчитанные различными способами, сопоставимы.

Молярные энтропии карбидов хрома
при различных температурах (Дж/моль·К)

Вещество	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
Cr	23,604±0,209	30,859	42,071	50,831	58,139	64,499
C	5,740±0,126	9,038	15,336	20,608	25,065	28,938
Cr ₆ C	151,542	(200,253) 199,382	(275,860) 274,171	(334,843) 332,614	(383,892) 381,520	(426,436) 424,028
Cr ₄ C	105,855±1,674 105,368	(139,844) 138,760	(192,510) 191,519	(233,571) 232,801	(267,710) 267,364	(297,321) 297,416
Cr ₂₃ C ₆	610,027±2,929 609,523	806,857 802,646	1112,828 1108,313	1350,191 1347,537	1546,133 1547,842	1714,854 1722,018
Cr ₃ C	83,076	(109,857) 109,199	(151,361) 151,178	(183,515) 184,090	(210,044) 211,665	(232,882) 235,654
Cr ₅ C ₂	144,766±1,255 144,770	(191,268) 189,938	(263,047) 263,472	(318,358) 320,954	(363,765) 367,187	(402,673) 406,504
Cr-C ₃	202,087±1,255 202,090	267,883 267,885	369,397 369,421	447,604 447,559	511,803 511,965	566,811 566,732
Cr ₃ C ₂	84,935±0,412 84,687	115,873 111,861	163,395 153,662	199,830 185,814	229,613 212,324	255,035 234,849

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ. В таблице 5 приведены наиболее надежные справочные величины стандартных энтальпий образования карбидов хрома. Таким образом, диаграмма $h(x)$ для системы Cr - C разделена на три ОТР.

ОТР-1: Cr - Cr₂₃C₆ ($x = 0...0,26087$), КО - Cr. В первой области структурный коэффициент $K_1 = k_{\text{ОЦК-2}} \cdot k_{\text{ГЦК-4}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{4} \cdot 4 = 0,70711$.

Уравнение (7) для данной области ($x = 0...0,26087$) принимает вид

$$h_1(\text{CrC}_x) = 0,70711x. \quad (29)$$

ОТР-2: Cr₂₃C₆ - Cr₇C₃ ($x = 0,26087...0,42857$), КО - Cr₂₃C₆. Во второй области $K_2 = k_{\text{ГЦК-4}} \cdot k_{\text{ГПУ-8}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{2}-1}{4} \cdot \frac{9\sqrt{3}}{2} \cdot 6 = 4,84271$.

Для второй области ($x = 0,26087...0,42857$) уравнение (7) принимает вид

$$h_2(\text{CrC}_x) = -1,07964 + 4,84271x. \quad (30)$$

ОТР-3: Cr₇C₃ - Cr₃C₂ ($x = 0,42857...0,66667$), КО - Cr₇C₃. Для третьей области $K_3 = k_{\text{ГПУ-8}} \cdot k_{\text{ромб}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\sqrt{3}-1}{3} \cdot 6 = 0,366025$.

Расчетное уравнение (7) для данной области ($x = 0,42857 \dots 0,66667$)

$$h_3(\text{CrC}_x) = 0,83893 + 0,366025x. \quad (31)$$

Результаты расчетов по уравнениям (29)–(31) представлены в табл. 5. Совместное решение уравнений модели для смежных областей позволяет определить координаты границ: $x_{1-2} = 0,26106$ (соединение Cr_{23}C_6), $x_{2-3} = 0,42857$. В табл. 5 приведены результаты расчета энтальпий образования $\Delta_f H_T^\circ$ карбидов хрома при различных температурах по уравнению Кирхгофа.

Таблица 5

Энтальпии образования карбидов хрома произвольного состава при различных температурах (кДж/моль)

Вещество	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
Cr_6C	-17,678	-0,749	+36,693	+77,775	+121,788	+168,479
Cr_4C	-18,031	-6,219	+19,861	+48,459	+79,093	+111,604
Cr_{23}C_6	-108,000±8,368 -108,233±0,231	-39,815	+111,690	+276,982	+452,784	+638,004
Cr_3C	-41,697	-32,389	-11,830	+10,551	+34,353	+59,425
Cr_5C_2	-113,183	-97,022	-61,488	-22,977	+17,759	+60,468
Cr_7C_3	-185,770±8,368 -185,215	-162,349	-112,096	-57,643	-0,048	+60,334
Cr_3C_2	-91,000±3,138 -90,968	-80,217	-56,696	-31,331	-4,613	+23,292

По уравнению Гиббса с использованием полученных ранее величин S_T° и $\Delta_f H_T^\circ$ (табл. 4, 5) рассчитаны $\Delta_f G_T^\circ$ карбидов хрома (табл. 6.).

В пятой главе рассмотрена система «хром–кремний».

ТЕПЛОЕМКОСТЬ. Из анализа кристаллических структур силицидов хрома следует, что на диаграмме $C_p^{-1} - x$ должны быть выбраны две ОТП:

ОТП-1: $\text{Cr}(\text{ОЦК-2}) - \text{Cr}_3\text{Si}(\text{куб.-4}) - \text{Cr}_2\text{Si}(\text{куб.-4}) - \text{Cr}_5\text{Si}_3(\text{тетр.}) - \text{Cr}_4\text{Si}_3(\text{тетр.})$;

ОТП-2: $\text{Cr}_7\text{Si}_3(\text{тетр.}) - \text{CrSi}(\text{куб.-4}) - \text{Cr}_3\text{Si}_4(\text{куб.-8}) - \dots - \text{CrSi}_2(\text{ПТИV-6})$.

ОТП-1: $\text{Cr} - \text{Cr}_4\text{Si}_3$ ($x = 0 \dots 0,75$), КО – Cr. Из анализа взаимосвязи структура–состав следует, что граница раздела ОТП проходит через состав Cr_4Si_3 ($\text{CrSi}_{0,75}$), где происходит изменение кристаллических сингоний. Однако для

Cr_4Si_3 данные отсутствуют, поэтому при расчетах используется величина

$$C_p^\circ(\text{Cr}_5\text{Si}_3), \text{ тогда } K_1 = k_{\text{ОЦК-2}} \cdot k_{\text{куб-4}} \cdot k_{\text{КЧ}} = 2(\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{1}{8} \cdot 6 = 1,09808.$$

Расчеты в первой области ($x = 0 \dots 0,75$) проводятся по уравнению

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,04246 - 0,05729x. \quad (32)$$

Таблица 6

Энергии Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава при различных температурах (кДж/моль)

Вещество	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
Cr_6C	-18.186	-1.834	+34,324	+74,146	+116,639	+161.835
Cr_4C	-19,238	-8,073	+16,106	+42,689	+70,998	+101,061
Cr_{23}C_6	-116,524 -115,152	-51,480	-11,850	+240,780	+402,005	+571,811
Cr_3C	-43,273	-34,927	-16,878	+2,753	+23,406	+45,089
Cr_5C_2	-117,118	-103,223	-73,725	-41,787	-6,543	+31,652
Cr_7C_3	-189,535 -190,207	-171,096	-127,724	-79,259	-26,961	+29,786
Cr_3C_2	-91,630 -91,387	-80,205	-54,024	-24,021	+8,846	+44,647

ОТР-2: $\text{Cr}_4\text{Si}_3 - \text{CrSi}_2$ ($x = 0,75 \dots 2,0$), КО - CrSi. Во второй области структурный коэффициент $K_2 = k_{\text{тетраг}} \cdot k_{\text{ГПУ-6}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}-1} \cdot 6 = 1,81066$.

Для второй области ($x = 0,75 \dots 2,0$) уравнение (2) принимает вид

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,02865 - 0,00648x. \quad (33)$$

Результаты расчетов по уравнениям (33) и (34) приведены на рис. 3 (линия 1). Совместным решением уравнений (32) и (33) находим состав, отвечающий границе между ОТР-1 и ОТР-2 $x_{1-2} = 0,72228$, что близко к составу соединения Cr_4Si_3 ($\text{CrSi}_{0,75}$).

Определение молярных теплоемкостей силицидов хрома для других температур проводилось аналогично определению теплоемкости карбидов хрома (рис. 3, линии 2-6). После обработки результатов методами математической

статистики получены полиномы температурных зависимостей молярных теплоемкостей малоизученных силицидов:

$$C_p(\text{Cr}_2\text{Si}) = 73,320 + 28,831 \cdot 10^{-3}T - 12,690 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (34)$$

$$C_p(\text{Cr}_2\text{Si}_3) = 112,596 + 41,594 \cdot 10^{-3}T - 17,181 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (35)$$

Температурная зависимость молярной теплоемкости силицидов хрома граничного состава имеет вид

$$C_p(\text{CrSi}_{x_{1-2}}) = 45,093 + 14,555 \cdot 10^{-3}T - 6,889 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (36)$$

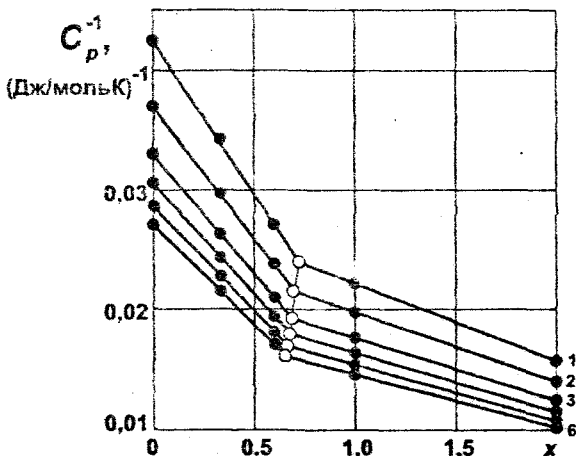


Рис. 3. Изотермы зависимости обратной теплоемкости силицидов хрома от состава: 1 - 298 К, 2 - 400 К, 3 - 600 К, 4 - 800 К, 5 - 1000 К, 6 - 1200 К.

• - эксперимент, — - расчет

Уравнение (4) для данной области ($x = 0 \dots 0,33333$) принимает вид

$$S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,13931 - 0,21636x. \quad (37)$$

ОТР-2: $\text{Cr}_3\text{Si} - \text{CrSi}$ ($x = 0,33333 \dots 1,0$), $KO - \text{Cr}_3\text{Si}$. Во второй области по-

стоянная $K_2 = k_{\text{куб.}-2} \cdot k_{\text{куб.}-4} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 1,12500$.

Для второй области ($x = 0,33333 \dots 1,0$) уравнение (4) приводится к виду:

$$S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,08241 - 0,04485x. \quad (38)$$

ЭНТРОПИЯ. Анализ имеющейся информации по составам, структуре и энтропиям силицидов хрома показывает, что в рассматриваемой системе следует выделить три области твердых растворов.

ОТР-1: $\text{Cr} - \text{Cr}_3\text{Si}$

($x = 0 \dots 0,33333$), $KO - \text{Cr}$.

Для первой области структурная постоянная

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}-2} \cdot k_{\text{куб.}-2} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{12(\sqrt{2}-1)} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 4 = 0,52269.$$

ОТР-3: CrSi – CrSi₂ (x = 1,0...2,0), KO – CrSi. Для третьей области структурный коэффициент $K_3 = k_{\text{куб.4}} \cdot k_{\text{ГПУ-6}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}-1}{6} \cdot 6 = 2,76074$.

Расчеты в третьей области (x = 1,0...2,0) проводились по уравнению

$$S_{in}^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,04717 - 0,00985x. \quad (39)$$

Вычисленные по уравнениям (37)–(39) значения S_{in}^{-1} показаны на рис. 4 (линия 1). Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными. Совместное решение уравнений (37) и (38), (38) и (39) подтверждает правильность выбора границ между ОТР: $x_{1-2} = 0,33176$, $x_{2-3} = 1,00686$.

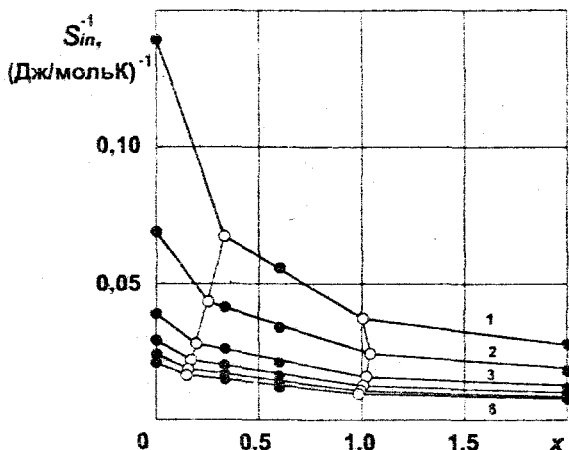


Рис. 4. Изотермы зависимостей обратной энтропии взаимодействия силицидов хрома от состава:

1 – 298, 2 – 400, 3 – 600, 4 – 800, 5 – 1000, 6 – 1200 К

• – эксперимент, — – расчет

Как следует из рис. 4 содержание кремния в соединениях, отвечающих границе между ОТР-1 и ОТР-2, при возрастании температуры до 1200 К уменьшается более чем в 2 раза. Граница между второй и третьей ОТР первоначально (до температуры ~400 К) незначительно обогащается кремнием (x_{2-3} меняется от 1,00686 до 1,03930), затем смещается к силицидам с меньшим содержанием растворенного компонента и при температуре 1200 К составляет 0,98445.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ. Имеющаяся справочная информация по составу, строению и энтальпиям образования силицидов хрома, а также анализ характера зависимости $S_{in}^{-1}(x)$ показывают, что для исследуемой системы диа-

На рис. 4 (линии 2–6) приведены результаты расчета энтропий S силицидов хрома при различных температурах по базовому уравнению (5) с учетом предположения, что в области устойчивости кристаллообразующего компонента (отсутствие в данном температурном интервале полиморфизма и фазовых превращений) структурная постоянная K_s не зависит от температуры.

грамма $h-x$ так же должна содержать три ОТП с теми же границами или близкими к ним.

ОТП-1: Cr - Cr₃Si ($x = 0...0,33333$), KO - Cr. В первой области структурная постоянная $K_1 = k_{\text{ОКК}} \cdot k_{\text{куб}} \cdot k_{\text{КЧ}} = 2 \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot 6 = 4,77297$.

Расчетное уравнение (7) для данной области ($x = 0...0,33333$) приводится к виду

$$h_1(\text{CrSi}_x) = 4,77297 x. \quad (40)$$

ОТП-2: Cr₃Si - Cr₅Si₃ ($x = 0,33333...0,6$), KO - Cr₅Si₃. Для второй области структурный коэффициент $K_2 = k_{\text{куб-4}} \cdot k_{\text{ГПУ-4}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 1,59099$.

Для второй области ($x = 0,33333...1,0$) уравнение (7) принимает вид

$$h_2(\text{CrSi}_x) = 1,06066 + 1,59099 x. \quad (41)$$

ОТП-3: Cr₅Si₃ - CrSi₂ ($x = 0,6...2,0$), KO - CrSi. В третьей области структурный коэффициент $K_3 = k_{\text{ГПУ-4}} \cdot k_{\text{ГПУ-8}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot 4 = 0,61237$.

В третьей области ($x = 1,0...2,0$) расчеты проводились по уравнению

$$h_3(\text{CrSi}_x) = 2,38267 - 0,61237 x \quad (42)$$

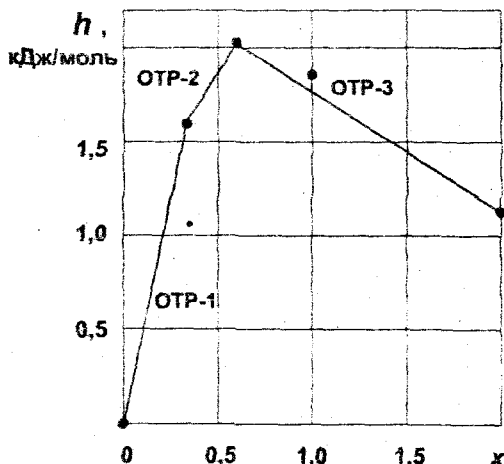


Рис. 5. Зависимость стандартной удельной энтальпии образования силицидов хрома от состава: • — эксперимент, — — расчет

Результаты расчетов по уравнениям (40)–(42) приведены на рис. 5. Решая совместно уравнения (40) и (41), (41) и (42), определяем координаты границ между ОТП: $x_{1-2} = 0,33333$ (CrSi_{0,33333} (Cr₃Si)); $x_{2-3} = 0,599997$ (~Cr₅Si₃ (CrSi_{0,6})).

Расчеты энтальпий образования $\Delta_f H_T^\circ$ силицидов хрома при различных температурах проводились по уравнению Кирхгофа с использованием температурных зависимостей молярных теплоемкостей силицидов.

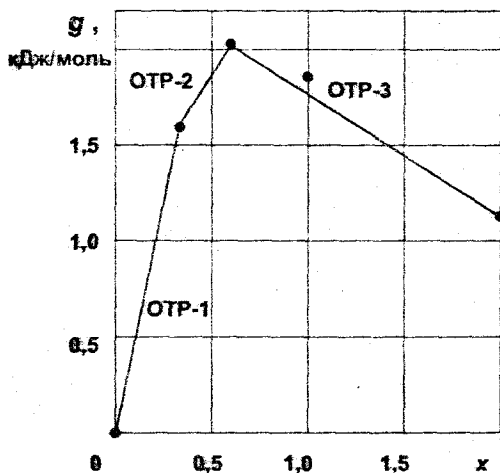


Рис. 6. Зависимость удельной энергии Гиббса силицидов хрома от состава:
• — эксперимент, — — расчет

Расчет энергии Гиббса образования силицидов хрома произвольного состава при температурах от 298 до 1200 К проводился аналогичным образом (главы 3 и 4).

Удельная энергия Гиббса, как и удельная энтальпия h , образует при стандартных условиях три области твердых растворов в функции от состава x с теми же границами (рис. 6).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики расчета стандартной молярной теплоемкости, стандартной энтропии для бинарных кристаллических соединений металлов с компонентом, являющимся кристаллическим веществом при стандартных условиях.

2. Рассчитаны стандартные молярные теплоемкости и энтропии кристаллических карбидов и силицидов хрома. Адекватность разработанных моделей подтверждена экспериментальными (справочными) данными.

3. Подтверждена адекватность использованных моделей расчета стандартных энтальпии образования и энергии Гиббса образования справочными данными по кристаллическим оксидам, карбидам и силицидам хрома.

4. Подтверждена эффективность предложенного принципа преимственности линейных характеристик k граничных соединений при определении структурных коэффициентов K_d областей квазиравновесных твердых растворов для моделей расчета молярной теплоемкости, энтропии и энтальпии образования.

5. Разработаны модели расчета молярной теплоемкости и энтропии при различных температурах для бинарных кристаллических соединений металлов с компонентом, являющимся кристаллическим веществом при стандартных условиях.

6. Рассчитаны молярные теплоемкости и энтропии при различных температурах для кристаллических карбидов и силицидов хрома. Адекватность разра-

ботанных моделей подтверждена экспериментальными (справочными) данными.

7. Определены температурные зависимости молярных теплоемкостей для малоизученных экспериментально бинарных соединений хрома (оксидов, карбидов и силицидов).

8. С использованием результатов расчетов при стандартной температуре и известных теоретических зависимостей рассчитаны термодинамические характеристики (теплоемкость, энтропия, энтальпия образования, энергия Гиббса образования) оксидов, карбидов и силицидов хрома произвольного состава для различных температур.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Рябухин, А.Г. Сравнительный анализ приближенных методов расчета абсолютной энтропии на примере оксидов *d*-элементов IV периода / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 41–45.

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

3. Груба, О.Н. Стандартная свободная энергия Гиббса кристаллических оксидов хрома переменного состава / О.Н. Груба, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10 (50) – С. 14–16.

4. Груба, О.Н. Стандартные теплоемкости и энтропии карбидов хрома переменного состава / О.Н. Груба, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10 (50) – С. 3–8.

5. Рябухин, А.Г. Расчет стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10 (50) – С. 9–13.

6. Рябухин, А.Г. Расчет стандартной энтальпии кристаллических оксидов хрома. / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Вып. 2(32). – 2006. – С. 29–32.

7. Рябухин, А.Г. Расчет энтропии нестехиометрических оксидов хрома / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба. // Высокие технологии, фундаментальные исследования, образование. Т. 5: Сборник трудов Второй Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 7–9 февраля 2006 г. Санкт-Петербург, Россия / Под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко, В.Ф. Самокина. СПб.: Изд. СПТУ. 2006. – С. 283–285.

8. Груба, О.Н. Расчет стандартной теплоемкости нестехиометрических силицидов хрома / О.Н. Груба, А.Г. Рябухин // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VIII Российского семинара / Под общей ред. Б.С. Воронцова. – Курган: Изд. КГУ, 2006. – С. 72–74.

9. Рябухин, А.Г. Термохимические характеристики силицидов хрома при стандартных условиях / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10. – С. 19–26.

10. Груба, О.Н. Температурные зависимости термических характеристик силицидов хрома переменного состава / О.Н. Груба, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10. – С. 27–29.

11. Рябухин, А.Г. Энтальпия образования силицидов $3d$ -элементов периодической системы Д.И. Менделеева / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 8. – № 3(75). – С. 74–82.

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

Подписано в печать 09.04.2007. Формат 60×84×1/16. печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 79/120.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск,
пр. им. В.И. Ленина, 76