

УДК 536.75

## **РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ V, Nb и Ta**

**А.Г. Рябухин, М.А. Стенников**

e-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 20 января 2004 г.

В последнее время в технике все чаще находят применение такие металлы, как V, Nb и Ta, а также их оксиды. Однако в литературе имеются лишь ограниченные сведения о термодинамических свойствах стехиометрических оксидов этих металлов, данные же по свойствам их нестехиометрических оксидов крайне бедны. Поэтому представляет интерес определение их термодинамических свойств, в частности теплоемкости, путем теоретического расчета.

В работах [1, 2] предложена математическая модель для определения стандартных теплоемкостей нестехиометрических соединений. Эта модель основана на надежно проверенной методике расчета интегральной величины (обычно экспериментально измеренной), исходя из дифференциальных значений компонентов системы.

Эта модель основана на представлении, что для всех параллельно протекающих процессов (встречные процессы также являются параллельными) справедлива аддитивность обратных величин. Иными словами, это линейная комбинация обратных величин, то есть гиперболическая взаимосвязь.

Ванадий, ниобий и тантал находятся в VB группе Периодической системы и являются полными электронными аналогами. Эти металлы в стандартных условиях кристаллизуются в ОЦК структуре типа  $\alpha$ -Fe, их низшие оксиды  $MeO$  — в ГЦК структуре (NaCl),  $Me_2O_3$  — в гексагональной структуре типа  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , а  $MeO_2$  — в тетрагональной структуре или в структуре  $CaF_2$  (флюорит). Их высшие оксиды  $Me_2O_5$  кристаллизуются в ромбической структуре.

Каждой простой кристаллической структуре свойственна индивидуальная геометрическая характеристика — структурная постоянная, сложным образованиям — производная (комбинация) частных констант [1, 2]. В этом случае для первой области твердых растворов  $Me$  — O обобщенная структурная постоянная, являясь комбинацией констант для структур ОЦК и ГЦК, составляет  $k = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,1547005$ .

В этой области твердых растворов кристаллообразователем является металл, следовательно, уравнение для теплоемкости принимает вид:

$$\frac{1}{C_p(MeO_x)} = \frac{1}{C_p(Me)} - \frac{x}{C_p(Me) + \frac{1}{2}C_p(O_2) + kC_p(Me)}. \quad (1)$$

После подстановки числовых значений в (1) находим уравнения для теплоемкостей оксидов в первой области твердых растворов:

$$\frac{1}{C_p(VO_x)} = 0,040850 - 0,014829x, \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{NbO}_x)} = 0,040925 - 0,014850x, \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{TaO}_x)} = 0,039414 - 0,014418x. \quad (4)$$

Во второй области твердых растворов кристаллообразователем является наиболее устойчивый оксид  $\text{MeO}_{2,5}$ . Величина постоянной  $k_1$  для твердых растворов ванадия в этой области

составляет  $\frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{8}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{7}{4} = 2,93318$ . Для твердых растворов Nb и Ta сочетание гексагональных

и тетрагональных структурных постоянных дает  $k_1 = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2} = 2,177324$ . Уравнение для теплоемкости в этой области имеет вид:

$$\frac{1}{C_p(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{MeO}_{2,5})} - \frac{x-2,5}{C_p(\text{MeO}_{2,5}) + \frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + k_1C_p(\text{MeO}_{2,5})}. \quad (5)$$

После подстановки числовых значений в (5) получим уравнения для теплоемкостей во второй области твердых растворов:

$$\frac{1}{C_p(\text{VO}_x)} = 0,025053 - 0,003760x, \quad (6)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{NbO}_x)} = 0,02630200 - 0,004458x, \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{TaO}_x)} = 0,025737 - 0,004366x. \quad (8)$$

Совместное решение уравнений (2) и (6), (3) и (7), (4) и (8) позволяет определить составы оксидов, соответствующих границам областей твердых растворов, а уравнения (2)—(4) и (6)—(8) — величины теплоемкостей этих оксидов. Координаты точек равновесия  $x(1-2)$  составляют: V — 1,42714; Nb — 1,40714; Ta — 1,36062.

Результаты расчетов приведены в табл. 1—4. В верхних строках приведены экспериментально определенные значения, в нижних строках — рассчитанные теоретически. На рис. 1 результаты расчетов по уравнениям (2) и (6) для системы V — O представлены графически. Для систем Nb — O и Ta — O они имеют аналогичный вид.

Таблица 1

Теплоемкости оксидов V, Nb и Ta (Дж/моль·К)

		Me	MeO	MeO <sub>1,5</sub>	MeO <sub>1,75</sub>	MeO <sub>2</sub>	MeO <sub>2,5</sub>	MeO <sub>x(1-2)</sub>
1	V	24,480 ± 0,209	38,420 ± 0,419 38,430	51,958 ± 0,314 51,512	54,133	57,359 ± 0,419 57,035	63,885 ± 0,314 63,885	50,795
2	Nb	24,435 ± 0,209	38,351	50,981	54,052	57,660 ± 0,419 57,517	65,975 ± 0,209 65,976	49,927
3	Ta	25,372 ± 0,126	40,006	52,116	55,259	58,806	67,4675 ± 0,209 67,467	50,514

Таблица 2

Теплоемкости оксидов V (Дж/моль·К)

x	0,5	0,86	1,15	1,29	1,39
C <sub>p</sub>	29,908	35,591	42,023	46,039	49,413

Таблица 3

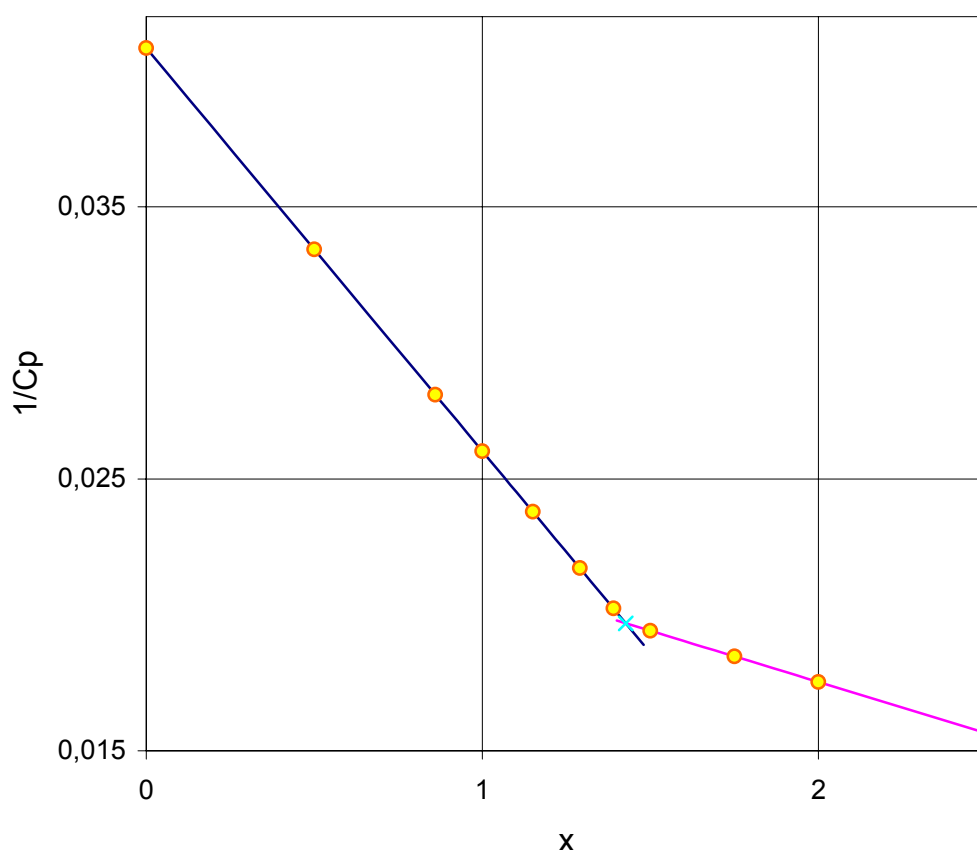
## Теплоемкости оксидов Nb (Дж/моль·К)

$x$	2,4167	2,4545	2,4680	2,480
$C_p$	64,398	65,105	65,361	65,590

Таблица 4

## Теплоемкости оксидов Ta (Дж/моль·К)

$x$	0,25	0,5	1,667
$C_p$	27,925	31,051	54,174



Зависимость стандартной келджи (обратной величины стандартной молярной теплоемкости) от состава оксида, отнесенной к одному молю металла.

В работе [2] был проведен расчет стандартных теплоемкостей оксидов ванадия с использованием величины теплоемкости оксида  $VO_2$  в качестве репера. В настоящей работе в качестве репера выбран оксид  $V_2O_5$ . Найденные в обеих работах величины теплоемкостей лежат в пределах погрешности эксперимента и хорошо согласуются между собой.

## Заключение

1. Математическая модель расчета теплоемкости проверена на оксидах ванадия, ниобия и тантала. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных величин.
2. Получены уравнения для расчета теплоемкостей нестехиометрических оксидов в первой и второй областях твердых растворов.

3. Определены составы оксидов, соответствующих границам областей твердых растворов на диаграмме  $C_p^0$  —  $x$  и найдены их теплоемкости.
4. Использование модели позволило предсказать неизвестные величины стандартных теплоемкостей в системах V, Nb, Ta — кислород.

#### Список литературы

1. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей  $C_p$  нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН, в печати.
2. Рябухин А.Г. Расчет молярных теплоемкостей  $C_p^0$  нестехиометрических бинарных соединений (бертоллидов). // Вестник ЮУрГУ, в печати.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978—1982. / Под редакцией В.П. Глушко.
4. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ. 1972, Вып. VI, Ч. 1, 369 с.
5. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ. 1974, Вып. VII, Ч. 2, 343 с.

