

РП-83
**ТЕПЛОЕМКОСТЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
 ОКСИДОВ**

Стенников М.А., Рябухин А.Г.

Физико-металлургический факультет, ЮУрГУ, Просп. Ленина, 76, 454080, Челябинск, Россия

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

Надежные значения теплоемкости известны лишь для сравнительно небольшого количества нестехиометрических соединений. Наличие связей между частицами (молекулами, атомами, ионами) химических соединений обуславливает принципиальное отличие химических соединений от смесей. Поэтому расчет термодинамических характеристик соединений по аддитивным схемам с использованием констант или инкрементов простых веществ лишен физического смысла.

В предлагаемой модели диаграмма «свойство – состав» делится на области твердых растворов. В первой области твердых растворов кристаллообразующим является металл, во второй области твердых растворов — любой устойчивый оксид со степенью окисления металла большей 2. В любой из этих областей обратная величина теплоемкости твердого раствора складывается из обратных величин теплоемкостей кристаллообразующего компонента и компонентов, образующих твердый раствор.

В первой области твердых растворов математическое выражение модели имеет следующий вид (расчет теплоемкости проводится на 1 моль металла)¹:

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

где x – количество атомов кислорода в формульной единице соединения, k – структурная постоянная, учитывающая структуру кристаллообразователя и зависящая только от геометрии кристалла. В кубической сингонии структурные постоянные обычно принимают значения $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $(\sqrt{2}-1)$, $(\sqrt{3}-1)$, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$ и т.д.

Аналогичное выражение справедливо и для второй области твердых растворов

$$\frac{1}{C_p(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{MeO}_{k.o.})} - \frac{x-x_{k.o.}}{\frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + (1+k_1)C_p(\text{MeO}_{k.o.})}, \quad (2)$$

где $C_p(\text{MeO}_{k.o.})$ – теплоемкость кристаллообразующего компонента, $k \neq k_1$.

Совместное решение уравнений (1) и (2) относительно x позволяет определить состав, соответствующий границе областей твердых растворов, а также температурные зависимости теплоемкостей различных по составу оксидов².

Модель проверена на оксидах d -элементов IV–VIII групп Периодической системы (21 элемент, более 100 соединений).

¹ Рябухин А.Г. *Челябинск: Вестник ЮУрГУ, серия «Математика, физика, химия»*, 2003, вып. 4, №8(24), 134–141.

² Рябухин А.Г., Стенников М.А. *Челябинск: Вестник ЮУрГУ, серия «Металлургия»*, 2003, вып. 3, №2(18), 28–29.