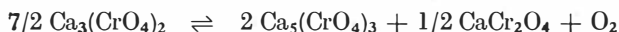


TEPLOTNÁ ZÁVISLOSŤ ŠTANDARDNEJ GIBBSOVEJ
ENERGIE REAKCIE



JAROMÍR HAVLICA, ZDENĚK PÁNEK

Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 5, 809 34 Bratislava

Došlo 20. 9. 1979

Dynamickým a statickým meraním rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka sa v teplotnom intervale 1 323 až 1 473 K študovala teplotná závislosť zmeny štandardnej Gibbsovej energie reakcie



Rtg. difrakčná a mikroskopická analýza vzoriek temperovaných v blízkosti rovnovážnych podmienok (T_{rovn} , $p_{\text{O}_2, \text{rovn}}$) potvrdila vznik zlúčeniny $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ a kalciumchromitu CaCr_2O_4 . Teplotná závislosť zmeny štandardnej Gibbsovej energie študovanej reakcie v uvedenom teplotnom intervale má tvar

$$\Delta G_r^\circ = 250\,507 - 139,1 \cdot T \quad [J \cdot \text{mol}^{-1}],$$

$$s = 1\,955 J \cdot \text{mol}^{-1}.$$

ÚVOD

V sústave Ca—Cr—O existujú zlúčeniny, ktorých stabilita nie je vymedzená len teplotou a zložením, ale aj obsahom kyslíka v plynnej fáze [1]. Príčinou tohto javu je existencia chrómu v niekoľkých oxidačných stupňoch, ktoré závisia od parciálneho tlaku kyslíka. Diagram CaO—Cr₂O₃ nameraný pri parciálnom tlaku kyslíka $p_{\text{O}_2} = 0,021$ MPa Fordom a Reesom [2], [3] a Fordom a Whiteom [4] bol práve z týchto dôvodov niekoľkokrát revidovaný [5], [6], [7] a [8]. Fázové diagramy systému v oblasti nižších parciálnych tlakov kyslíka sú publikované v prácach [6] a [9]. Z citovaných prác vyplýva, že v sústave CaO—Cr₂O₃ sa vedľa kalciumchromitu CaCr₂O₄ s teplotou topenia 2443 K [10] nachádzajú aj zlúčeniny, ktoré sa topia pri teplotách podstatne nižších. Medzi tieto patrí zlúčenina Ca₃(CrO₄)₂, ktorej teplota topenia je 1503 K. Eutektická teplota v binárnej sústave CaCr₂O₄—Ca₃(CrO₄)₂ je 1295 K [2]. Poznatok, že zmenou parciálneho tlaku kyslíka je možné z nízkotaviteľnej zlúčeniny Ca₃(CrO₄)₂ získať kalciumchromit s dobrou chemickou odolnosťou v oblasti teplôt a parciálnych tlakov kyslíka existujúcich v niektorých technologických zariadeniach hutníctva železa, dáva predpoklad k jeho využitiu v technickej praxi. Okrem toho aj spekanie žiaruvzdorných materiálov na báze CaO—MgO s prísadou chrómu je ovplyvnené koexistujúcimi fázami obsahujúcimi chróm [11].

Nakoľko práca [8] potvrdila existenciu zlúčeniny Ca₅(CrO₄)₃, v ktorej je nižší obsah kyslíka, dá sa predpokladať, že znižovaním obsahu kyslíka v plynnej fáze dôjde k rozkladu Ca₃(CrO₄)₂ podľa rovnice



Cieľom tejto práce bolo stanovenie spôsobu rozkladu zlúčeniny Ca₃(CrO₄)₂ a určenie teplotnej závislosti zmeny štandardnej Gibbsovej energie reakcie (1) v teplotnom intervale 1232 až 1473 K. S využitím vzťahu

$$-\Delta G_r^\circ = RT \ln a_{\text{O}_2}, \quad (2)$$

sa vypočítali hodnoty štandardnej Gibbsovej energie skúmanej reakcie (1). Za štandardný stav sa volil stav čistých látok pri jednotkovej fugacite za teploty sústavy a predpokladaného ideálneho chovania kyslíka.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Stanovenie rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka reakcie (1) sa vykonalo dynamickou metódou opísanou v práci [12]. Z pracovného priestoru pece s objemom cca 550 cm³ sa čerpal kyslík pomocou iónovodivej keramiky (ZrO₂ stab. cca 15-mi hmot. % CaO) čerpacím prúdom 25 mA. Práškové preparáty Ca₃(CrO₄)₂ získané postupom opísaným v práci [13] sa umiestnili do platinových téglíkov a temperovali pri 1323, 1373, 1423 a 1473 K v atmosfére argónu, v ktorej sa definovane menil obsah kyslíka od 10⁴ do 10² Pa. Meracia i čerpacia sonda sa nachádzala v tej istej peci v oblasti teplôt okolo 1200 K. Na základe informácií získaných dynamickým meraním bolo treba vykonať statické experimenty, nakoľko aparátúra s čerpacím zariadením neumožňovala náhle ochladenie vzoriek. V statických experimentoch sa vzorky temperovali pri teplote 1323 K v atmosférach blízkyh rovnovážnym. Udržovanie požadovaného parciálneho tlaku kyslíka umožnil bezdotykový snímač, ktorý bol umiestnený priamo v zapisovacom zariadení a v prípade zmeny obsahu kyslíka v plynnej fáze odčerpával resp. dočerpával potrebné množstvo kyslíka.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Rovnovážne parciálne tlaky kyslíka reakcie (1) sa vyhodnotili zo získaných časových záznamov napätia meracej sondy postupom opísaným v práci [12]. Experimentálne výsledky sú uvedené spolu s hodnotami štandardnej Gibbsovej energie reakcie (1) v tabuľke I.

Tabuľka I

Rovnovážne parciálne tlaky kyslíka
a hodnoty štandardnej Gibbsovej energie
reakcie (1)

| T/K | p_{O_2}/Pa | $\Delta G_r^0/kJ \cdot mol^{-1}$ |
|-------|--------------|----------------------------------|
| 1 323 | 244 | 66,107 |
| | 179 | 69,513 |
| | 275 | 64,804 |
| 1 373 | 539 | 59,565 |
| | 775 | 56,443 |
| | 539 | 59,565 |
| 1 423 | 1 167 | 52,601 |
| | 1 167 | 52,601 |
| | 870 | 56,707 |
| 1 473 | 2 830 | 43,614 |
| | 2 325 | 46,018 |
| | 2 325 | 46,018 |

Výsledky získané analýzou vzoriek po statických experimentoch sú uvedené v tabuľke II.

Tabuľka II

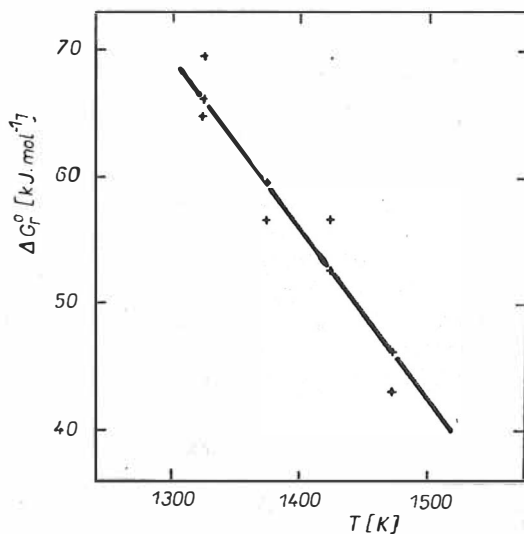
Výsledky statických experimentov vykonaných pri teplote 1 323 K

| Čís. exp | p_{O_2}/Pa | Doba výpalu h | Identifikované fázy | |
|----------|--------------|---------------|-------------------------------------|---|
| | | | rtg. | optický mikroskop |
| 1 | 4 051 | 5 | $Ca_3(CrO_4)_2$ | $Ca_3(CrO_4)_2$ |
| 2 | 1 773 | 3 | $Ca_3(CrO_4)_2$ | $Ca_3(CrO_4)_2$ |
| 3 | 1 250 | 3 | $Ca_3(CrO_4)_2$ | $Ca_3(CrO_4)_2$ |
| 4 | 612 | 3 | $Ca_3(CrO_4)_2$ | $Ca_3(CrO_4)_2$ |
| 5 | 336 | 3 | $Ca_3(CrO_4)_2$ | $Ca_3(CrO_4)_2$ |
| 6 | 224 | 10 | $Ca_3(CrO_4)_2, Ca_5(CrO_4)_3$ | $Ca_3(CrO_4)_2, Ca_5(CrO_4)_3$ $CaCr_2O_4$ |
| 7 | 32 | 6 | $Ca_5(CrO_4)_3$ | $Ca_5(CrO_4)_3, CaCr_2O_4$ |
| 8 | 10 | 6 | $Ca_5(CrO_4)_3, CaCr_2O_4$ CaO | $Ca_5(CrO_4)_3, CaCr_2O_4$ |

Vyrovnaním metódou najmenších štvorcov sa získal lineárny vzťah pre teplotnú závislosť štandardnej Gibbsovej energie reakcie (1)

$$\Delta G_r^\circ = 250\,507 - 139,1 \cdot T \quad [J \cdot mol^{-1}]. \quad (3)$$

Získaná závislosť spolu s experimentálne získanými bodmi je uvedená na obr. 1.



Obr. 1. Teplotná závislosť štandardnej Gibbsovej energie reakcie (1).

Na základe vzťahov

$$\Delta S_r^\circ = - \left(\frac{\partial \Delta G_r^\circ}{\partial T} \right)_p, \quad (4)$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ - T \left(\frac{\partial \Delta G_r^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

určuje smernica v rovnici (3) hodnotu zmeny entropie reakcie (1) a úsek na osi ΔG_r° pri $T = 0$ vyjadruje hodnotu zmeny entalpie tejto reakcie. Matematickým spracovaním získaných výsledkov sa vypočítala hodnota smerodajnej chyby rovnice (3)

$$s = 1955 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

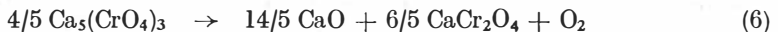
a hodnoty odhadu smerodajných chýb zmeny entalpie a entropie reakcie (1)

$$\Delta H_r^\circ = 250\,507 \pm 14\,125 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_r^\circ = 139,1 \pm 10,097 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Ako ukazuje tabuľka II, kde sú zhrnuté výsledky statických experimentov, rtg. difrakčná analýza potvrdila vznik zlúčeniny $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$. Po rozpustení $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ a zvyškov $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ v 2% alkoholickom roztoku HNO_3 sa optickým mikroskopom dokázala prítomnosť nerozpustného kalciumchromitu.

Merania ukázali, že znižovaním parciálneho tlaku kyslíka dochádza k rozkladu $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ za vzniku kalciumchromitu a zlúčeniny $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$. Až ďalšie znižovanie obsahu kyslíka vedie k vzniku CaO a kalciumchromitu. Náзорnejšie to ukazuje tabuľka II, kde pri teplote 1323 sa prejavila prítomnosť CaO pri obsahu kyslíka v plynnej fáze $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ Pa}$. Je pravdepodobné, že vzhľadom k tomu, že rovnovážne parciálne tlaky kyslíka reakcie



sú veľmi blízke rovnovážnym parciálnym tlakom reakcie (1), sa na získaných časových závislostiach napätia na meracej sonde počiatok reakcie (6) nemusel prejavíť. Pre určenie tepelnej závislosti štandardnej Gibbsovej energie následnej reakcie (6) bude treba použiť „statické“ metódy alebo niektoré neizotermické merania (DTA, VTA, meranie rozťažnosti a pod.) vykonané pri známom konštantnom parciálnom tlaku kyslíka v plynnej fáze.

ZÁVER

Stanovila sa teplotná závislosť štandardnej Gibbsovej energie rozkladu $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ dynamickou a statickou metódou merania rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka reakcií, pričom sa dokázalo, že v teplotnom intervale 1323 až 1473 K vzniká $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$. Z koeficientov rovnice $\Delta G_r^\circ = f(T)$ sa určili hodnoty zmeny entropie ΔS_r° a entalpie ΔH_r° reakcie (1) v uvedenom teplotnom intervale.

Literatúra

- [1] *Gmelins Handbuch der anorg. Chemie*, 8. Auflage, Chrom, Teil B, System Nummer 52, str. 796, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1962.
- [2] Ford W. F., Rees W. J.: *Trans. Brit. Cer. Soc.* 47, 207 (1948).
- [3] Ford W. F., Rees W. J.: *Trans. Brit. Cer. Soc.* 48, 291 (1949).

- [4] Ford W. F., White J.: *Trans. Brit. Cer. Soc.* 48, 417 (1949).
 [5] Ford W. F., Rees W. J.: *Trans. Brit. Cer. Soc.* 57, 233 (1958).
 [6] Pánek Z., Kanclíř E.: *Silikáty* 20, 113 (1976).
 [7] Havlica J., Pánek Z.: *Silikáty*, в тлаči.
 [8] Pánek Z., Figusch V.: *Pripravovaná práca*.
 [9] Olšanskij J. I., Cvetkov A. I., Šlepov V. K.: *Dokl. AN SSSR* 96, 5, 1 007 (1954).
 [10] Wartenberg H., Reusch H. J., Saran E.: *J. Anorg. Chem.* 230, 257 (1937).
 [11] Figusch V., Haviar M., Pánek Z.: в книге *Termodinamika i svojstva kondenzirovannykh silikatnykh i oksisnykh sistem* (red. Kanclíř E., Pánek Z.), str. 211, Vydavateľstvo Veda, Bratislava 1976.
 [12] Havlica J., Pánek Z.: *Silikáty*, 24, 363 (1980).
 [13] Figusch V., Pánek Z. в книге *Termodinamika i svojstva kondenzirovannykh silikatnykh i oksisnykh sistem* (red. Kanclíř E., Pánek Z.), str. 182. Vydavateľstvo Veda, Bratislava 1976.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТАНДАРТНОЙ
ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ



Яромир Гавлица, Зденек Панек

Институт неорганической химии САН, Братислава

Динамическим измерением равновесных парциальных давлений кислорода, описываемым в работе [12], в температурном интервале 1323—1473 К установили температурную зависимость стандартной энергии Гиббса реакции (1). На основании статических экспериментов, проводимых при температуре 1323 К, было доказано образование $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ (см. табл. II). Отношение между стандартной энергией Гиббса реакции (1) и температурой выражает линейное уравнение (3). Зависимость вместе с полученными экспериментальными путем точками приводится на рис. 1. На основании выражений (4) и (5) определили величины изменения энтальпии $\Delta H_r^\circ = 250\,507 + 14\,125 \text{ Дж. мол}^{-1}$ и изменения энтропии $\Delta S_r^\circ = 139,1 + 10,097 \text{ Дж. мол}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Рис. 1. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции (1).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF STANDARD GIBBS' ENERGY OF
THE REACTION



Jaromír Havlica, Zdeněk Pánek

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The temperature dependence of standard Gibbs' energy of reaction (1) was measured in the temperature interval 1 323 to 1 473 K by dynamic measurement of equilibrium partial oxygen pressures using the method described in [12]. Static experiments carried out at 1 323 K have proved the formation of $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ (Table II). The relationship between standard Gibbs' energy of reaction (1) and temperature is expressed by the linear equation (3). The relationship, together with the experimental points, is shown in Fig. 1. On the basis of expressions (4) and (5) the change in enthalpy determined was $\Delta H_r^\circ = 250\,507 \pm 14\,125 \text{ J. mole}^{-1}$ and the change in entropy $\Delta S_r^\circ = 139.1 \pm 10.097 \text{ J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Fig. 1. Temperature dependence of the standard Gibbs' energy of reaction (1).