

TEPLOTNÁ ZÁVISLOSŤ ŠTANDARDNEJ GIBBSOVEJ
ENERGIE REAKCIE



JAROMÍR HAVLICA, VLADIMÍR AMBRÚZ, ZDENĚK PÁNEK

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

Došlo 19. 12. 1979

Meraním rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka v intervale 1 323 až 1 450 K sa stanovila teplotná závislosť štandardnej Gibbsovej energie reakcie



Na základe výsledkov rtg. fázovej analýzy náhle ochladených vzoriek sa vyrovnáním získaných bodov metódou najmenších štvorcov vypočítal lineárny vzťah pre teplotnú závislosť štandardnej Gibbsovej energie reakcie

$$\Delta G_r^\circ = 489\,236 - 298,2 \cdot T \quad [\text{J. mol}^{-1}],$$

$$s = 5\,943 \text{ J. mol}^{-1},$$

(*s* — odhad smerodajnej odchýlky).

ÚVOD

V pseudobinárnej sústave CaO—Cr₂O₃ sa vedľa kalciumchromitu s teplotou topenia 1443 K [1] nachádzajú pri parciálnych tlakoch kyslíka blízkych vzdušnej atmosfére stabilné fázy Ca₃(CrO₄)₂ a Ca₅(CrO₄)₃, ktorých teploty topenia sú podstatne nižšie (1503 K [2] resp. 1563 K [3]). Vzhľadom k tomu, že parciálny tlak kyslíka v plynnej fáze rozhoduje o zložení kondenzovaných fáz, je možné pripraviť vhodný žiaruvzdorný materiál na báze α-CaCr₂O₄ z nízkotaviteľných zlúčenín sústavy CaO—Cr₂O₃ zmenou obsahu kyslíka v plynnej fáze.

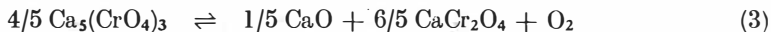
V predchádzajúcej práci sa ukázalo, že v prípade, že sa pri príprave vychádza zo zlúčeniny Ca₃(CrO₄)₂, dochádza v teplotnom intervale 1323 až 1473 K najprv k tvorbe Ca₅(CrO₄)₃ podľa rovnice



Dynamickou metódou stanovenia rovnovážnych parciálnych tlakov reakcie opísanej v práci [5] sa stanovila teplotná závislosť štandardnej Gibbsovej energie reakcie (1)

$$\Delta G_r^\circ = 250\,507 - 139,1 \cdot T \quad [\text{J. mol}^{-1}]. \quad (2)$$

Cieľom tejto práce bolo stanovenie teplotnej závislosti štandardnej Gibbsovej energie reakcie



v teplotnom intervale 1323 až 1450 K.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Meranie rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka reakcie (3) sa vykonalo statickou metódou náhleho ochladenia. Nakoľko sa dosiaľ nepodarilo izolovať potrebné množstvo zlúčeniny Ca₅(CrO₄)₃ vychádzalo sa z práškových preparátov

zlúčeniny $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ pripravených postupom opísaným v práci [6]. Vzorok sa temperovali v peči v platinových téglikoch pri rôznych parciálnych tlakoch kyslíka pri teplotách 1323, 1373 a 1450 K po dobu 6 hodín. Kontrolu a udržiavanie parciálneho tlaku kyslíka v použitej aparátúre zabezpečovali dve kyvety s vodivosťou O^{2-} na báze kysličníka zirkoničitého stabilizovaného kysličníkom vápenatým, ktoré sa nachádzali v peči v oblasti nižších teplôt. Bezdotykový snímač umiestnený v registračnom zariadení umožňoval dočerpávanie resp. odberpávanie kyslíka z pracovnej atmosféry pece. Podrobnejší opis zariadenia je uvedený v práci [5]. Po náhlom ochladení sa vykonala rtg. fázová analýza vzoriek.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe získaných výsledkov sa pomocou vzťahu

$$-\Delta G_r^\circ = RT \ln a_{\text{O}_2} \quad (4)$$

vypočítali hodnoty štandardnej Gibbsovej energie reakcie (3). Za štandardný stav sa volil stav čistých látok pri jednotkovej fugacite za teploty sústavy a predpokladaného ideálneho chovania kyslíka.

Z hodnôt uvedených v tabuľke I sa metódou najmenších štvorcov získala lineárna teplotná závislosť štandardnej Gibbsovej energie reakcie (3)

$$\Delta G_r^\circ = 489\,236 - 298,2 \cdot T \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]. \quad (5)$$

Tabuľka I

Výsledky experimentov

T/K	$\Delta G_r^\circ/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Prítomné fázy
1 323	88 319	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$
	101 225	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, CaO, CaCr_2O_4
1 373	76 162	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$
	82 990	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, CaO, CaCr_2O_4
1 450	52 698	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$
	61 018	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, CaO, CaCr_2O_4

Odhad smerodajnej odchýlky ΔG_r° je 5943 J mol^{-1} . V pomerne úzkom teplotnom intervale sa dá predpokladať, že ΔH_r° je prakticky nezávislá na teplote a porovnaním vzťahu (5) s výrazom

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \cdot T$$

sa dá usudzovať na hodnoty reakčnej entalpie a entropie:

$$\Delta H_r^\circ = 489\,236 \pm 64\,242 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_r^\circ = 298,2 \pm 46,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Nakoľko použité usporiadanie pre malú vodivosť zirkónovej keramiky v oblasti nižších teplôt neumožnilo vykonať experimenty pri teplote nižšej ako 1323 K, určila sa hodnota rovnovážneho parciálneho tlaku reakcie pomocou TGA. V argó-

новой атмосфере с содержанием кислорода 0,25 Па (контроль p_{O_2} была выполнена перед и после эксперимента) начался процесс реакции (3) при температуре 1193 К. Этот результат является в хорошем согласии с уравнением (5), согласно которому ожидается восстановление $Ca_5(CrO_4)_3$ при температуре 1207 К.

Полученные результаты показывают, что при парциальных давлениях кислорода около 10^{-5} Па, т. е. в атмосферах, используемых при переработке железа, протекает восстановление низкотемпературных соединений $Ca_3(CrO_4)_2$ и $Ca_5(CrO_4)_3$ на Ca и $CaCr_2O_4$, которые имеют температуры плавления существенно выше, чем температуры, используемые в технологических установках переработки железа.

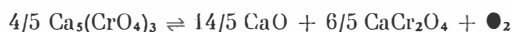
ЗАВЕР

Установлено температурное изменение стандартной Гиббсовой энергии разложения $Ca_5(CrO_4)_3$ статическим методом быстрого охлаждения. Значения коэффициентов уравнения $\Delta G_r^\circ = F(T)_p$ были определены значения энтропии и энтальпии исследуемой реакции (3).

Литература

- [1] Wartenberg H., Reusch H. J., Saran E.: J. Anorg. Chem. 230, 257 (1937).
- [2] Ford W. F., Rees W. J.: Trans. Brit. Cer. Soc. 47, 207 (1948).
- [3] Пáнек З., Фигуш В.: Подготовка работы.
- [4] Хавлица Ж., Пáнек З.: Силикаты (в печати).
- [5] Хавлица Ж., Пáнек З.: Силикаты 24, 363 (1980).
- [6] Фигуш В., Пáнек З.: в книге *Термодинамика и свойства конденсированных силикатных и окисных систем* (ред. Канцль Е., Пáнек З.) стр. 182. Издательство Веды, Братислава 1976.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ



Яромир Гавлица, Владимир Амбруз, Зденек Пáнек

Институт неорганической химии САН, Братислава

Измерением парциальных давлений равновесия кислорода реакций с помощью статического метода с быстрым охлаждением в температурном интервале 1323—1450 К исследовали температурную зависимость стандартной энергии Гиббса реакции



Из-за того, что до сих пор не удалось изолировать необходимое количество соединения $Ca_5(CrO_4)_3$, использовали соединение $Ca_3(CrO_4)_2$ в виде порошка, полученным способом, описанным в работе [6]. Образцы термперировали при разных парциальных давлениях кислорода при температурах 1323, 1373 и 1450 К. На основании результатов рентгеновского фазового анализа проводили выравнивание с помощью метода наименьших квадратов и получили линейную зависимость (5).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE STANDARD GIBBS 'ENERGY
OF THE REACTION $4/5 \text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3 \rightleftharpoons 14/5 \text{CaO} + 6/5 \text{CaCr}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

Jaromír Havlica, Vladimír Ambrúz, Zdeněk Pánek

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The temperature dependence of the standard Gibbs energy of the reaction



was studied by measuring equilibrial partial oxygen pressures of the reactions by the static method using rapid quenching. The temperature interval in question was 1 323 to 1 450 K. As the authors have not so far succeeded in isolating sufficient amounts of the compound $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ use was made of powdered preparations of the compound $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ obtained by the procedure described in study [6]. The specimens were tempered under various partial oxygen pressures at 1 323, 1 373 and 1 450 K respectively. Evaluation of the results of X-ray phase analysis with the use of the least squares method has yielded the linear relationship (5).