

УДК 541.11

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

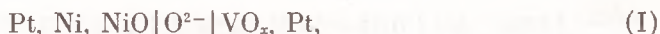
Р. Ф. БАЛАБАЕВА, П. А. ВАСИЛЬЕВА, член-корреспондент АН СССР
Я. И. ГЕРАСИМОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ
ДВУОКСИ ВАНАДИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
И 298, 15° К**

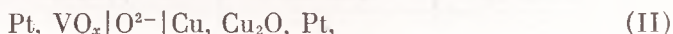
Двуокись ванадия имеет заметную область гомогенности, температурные границы которой до сих пор точно не установлены. При 1073° К эта область лежит в пределах либо от $\text{VO}_{1,90}$ до $\text{VO}_{2,00}$ (1), либо от $\text{VO}_{1,99}$ до $\text{VO}_{2,02}$ (2). При 1600° К, по данным (3), эта область простирается от $\text{VO}_{1,996}$ до $\text{VO}_{2,000}$. В отличие от VO_2 стехиометрического состава, термодинамические данные для окислов, принадлежащих области гомогенности двуокиси ванадия (VO_2), отсутствуют.

Целью данной работы было следующее: 1) определение зависимостей $\Delta G_{\text{O}_2}^0(x)$, $\Delta H_{\text{O}_2}^0(x)$ и $\Delta S_{\text{O}_2}^0(x)$ окислов VO_x , принадлежащих области VO_2 в интервале 1100–1323° К; 2) определение температурных границ y_1 и y_2 области VO_{2-y_1} — VO_{2+y_2} ; 3) определение ΔG_f^0 , ΔH_f^0 , S_f^0 из элементов окислов в области VO_2 при высоких температурах и 298, 15° К.

В качестве метода исследования использовался метод э.д.с. с твердым электролитом и разделенным газовым пространством электродов (4). Были изучены температурные зависимости э.д.с. элементов типа:



$x=1,900^*$; 1,947*, 1,989; 2,000; 2,016; 2,018; 2,021;



$x=1,984$; 1,991;



$x=1,994$; 2,017,

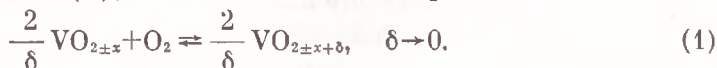
где Ni, NiO; CuCu_2O ; Cu_2OCuO — электроды сравнения, O^{2-} — электролит $0,85 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,15 \text{ VO}_{1,5}$ с $t_i=1$.

Исходные препараты VO_x были синтезированы отжигом смесей V_2O_3 и V_2O_5 (о.ч.) в вакуированных кварцевых ампулах при 1050° С в течение 10 суток. V_2O_3 был предварительно получен восстановлением V_2O_5 (о.ч.) водородом. Рентгенофазовый анализ, проведенный в камере Гинье на Cu анода до и после опыта, показал, что препараты однофазны и имеют структуру ругила. Анализ препаратов на содержание в них кислорода проводился до и после опыта окислением их до V_2O_5 в токе кислорода при 550° С.

Точность анализа определялась так же, как в (5), и составляла для $x \pm 2 \cdot 10^{-3}$ в VO_x .

Опыты проводились в спектрально-чистом гелии. Техника проведения эксперимента и конструкция электрохимической ячейки подобны описанным ранее (6).

В результате исследования для всех изученных препаратов были получены зависимости $\Delta G_{\text{O}_2}^0(T)$, $\Delta H_{\text{O}_2}^0$ и $\Delta S_{\text{O}_2}^0$ (табл. 1) реакций типа:



* Двухфазные образцы: $\text{V}_9\text{O}_{17} + \text{VO}_{2-y_1}$ (6).

x в VO_x	Интервал температур, °К	$\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0 = \overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(T) \pm \delta \overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(T)$, ккал·моль ⁻¹
1,900 1,947	1186—1314	$-83,26 + 32,83 \cdot 10^{-3} T \pm [2,8 \cdot 10^{-2} + 0,9 \cdot 10^{-6} (T - 1310)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -83,26 \pm 0,71$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -32,83 \pm 0,57$ э.е.; $n = 25$
1,984	1118—1223	$-89,23 + 37,72 \cdot 10^{-3} T \pm [2,9 \cdot 10^{-2} + 0,9 \cdot 10^{-6} (T - 1285)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -89,23 \pm 0,70$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -37,72 \pm 0,60$ э.е.; $n = 12$
1,989	1222—1315	$-89,86 + 38,79 \cdot 10^{-3} T \pm [2,9 \cdot 10^{-2} + 1,8 \cdot 10^{-6} (T - 1298)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -89,9 \pm 1,4$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -38,8 \pm 1,1$ э.е.; $n = 10$
1,991	1170—1252	$-91,52 + 40,50 \cdot 10^{-3} T \pm [3,3 \cdot 10^{-2} + 1,3 \cdot 10^{-6} (T - 1264)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -91,5 \pm 1,1$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -40,5 \pm 0,9$ э.е.; $n = 21$
1,994	1100—1188	$-127,73 + 73,28 \cdot 10^{-3} T \pm [6,3 \cdot 10^{-2} + 15,4 \cdot 10^{-6} (T - 1115)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -127,7 \pm 4,4$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -73,3 \pm 3,9$ э.е.; $n = 11$
2,000	1198—1310	$-55,65 + 20,72 \cdot 10^{-3} T \pm [4,0 \cdot 10^{-2} + 8,8 \cdot 10^{-6} (T - 1262)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -55,7 \pm 3,6$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -20,7 \pm 2,9$ э.е.; $n = 10$
2,016	1224—1323	$-25,16 + 5,86 \cdot 10^{-3} T \pm [3,1 \cdot 10^{-2} + 2,9 \cdot 10^{-6} (T - 1288)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -25,2 \pm 1,9$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -5,9 \pm 1,5$ э.е.; $n = 16$
2,017	1145—1222	$-24,86 + 5,60 \cdot 10^{-3} T \pm [0,4 \cdot 10^{-2} + 4,8 \cdot 10^{-6} (T - 1190)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -24,9 \pm 2,6$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -5,6 \pm 2,2$ э.е.; $n = 20$
2,018	1200—1273	$-15,25 - 1,79 \cdot 10^{-3} T \pm [4,2 \cdot 10^{-2} + 15,5 \cdot 10^{-6} (T - 1239)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -15,3 \pm 4,8$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = 1,8 \pm 3,9$ э.е.; $n = 8$
2,021	1204—1304	$0,12 - 13,55 \cdot 10^{-3} T \pm [5,7 \cdot 10^{-2} + 23,0 \cdot 10^{-6} (T - 1259)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = 0,1 \pm 6,0$ ккал; $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = 13,6 \pm 4,7$ э.е.; $n = 10$

В табл. 1 для каждого изученного окисла приводятся исследованные интервалы температур, число экспериментальных точек n , зависимости погрешностей значений $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0$ от температуры $\delta \overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(T)$. Приведенные данные получены комбинированием соответствующих уравнений $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(T)$ потенциалобразующих процессов, протекающих в элементах типа (I), (II) и (III) с $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(T)$ электродов сравнения. Зависимости $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(T) = A + bT$ были выведены из экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов (м.н.к.).

Для реакции $2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NiO}$:

$$\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0 = -112,20 + 40,55 \cdot 10^{-3} T \pm [2,7 \cdot 10^{-2} + 0,6 \cdot 10^{-6} (T - 1332)^2]^{1/2} \text{ ккал } (^{\circ}), \quad (2)$$

$$\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -112,20 \pm 0,37 \text{ ккал}, \quad \overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -40,55 \pm 0,30 \text{ э.е.}$$

Для реакции $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}$:

$$\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0 = -80,08 + 33,40 \cdot 10^{-3} T \pm [2,9 \cdot 10^{-2} + 0,7 \cdot 10^{-6} (T - 1314)^2]^{1/2} \text{ ккал}, \quad (3)$$

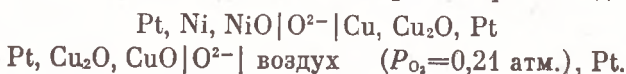
$$\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -80,08 \pm 0,50 \text{ ккал}, \quad \overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -33,40 + 0,41 \text{ э.е.}$$

Для реакции $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CuO}$:

$$\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0 = -61,11 + 43,90 \cdot 10^{-3} T \pm [0,3 \cdot 10^{-2} + 1,9 \cdot 10^{-6} (T - 959)^2]^{1/2} \text{ ккал}, \quad (4)$$

$$\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}^0 = -61,11 \pm 0,70 \text{ ккал}, \quad \overline{\Delta S}_{\text{O}_2}^0 = -43,90 \pm 0,60 \text{ э.е.}$$

Последние уравнения были получены при измерении э.д.с. ячеек типа:



Для определения y_1 в VO_{2-y_1} находилась точка пересечения зависимостей $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(T)$ для двухфазной области $\text{V}_6\text{O}_{17}+\text{VO}_{2-y_1}$ и окислов области $\text{VO}_{2-y_1}-\text{VO}_{2+y_2}$ (табл. 1).

Так были определены температуры, при которых данный окисел VO_{2-x} является граничным ($x=y_1$). Погрешности вычисленных значений температур, δT , определялись по методу накопления ошибок по формуле, приведенной в (6). Рассчитанные таким образом величины представлены ниже:

y_1 в VO_{2-y_1}	0,016±0,002	0,014±0,002	0,012±0,002	0,011±0,002	0,009±0,002	0,006±0,002
T°, K	1221±7	1176*±11	1095*±28	1107±11	1077±11	1099±9

Приведенные данные были использованы для вывода м.н.к. уравнения зависимости:

$$y_1 (\pm 0,006) = -0,0469 + 0,0516 \cdot 10^{-3} T. \quad (5)$$

Определение температурной зависимости $y_2(T)$ таким же образом нам представлялось нецелесообразным, так как температурные интервалы исследования двухфазной области $\text{VO}_{2+y_2}+\text{V}_6\text{O}_{13}$ окислов в области $\text{VO}_{2-y_1}-\text{VO}_{2+y_2}$ далеки друг от друга. Это связано с неустойчивостью V_6O_{13} выше 1000°K и возникновением расплава V_2O_5 (7). В связи с этим мы лишь оценили значение $y_2=0,018$ при 1000K .

Расчет термодинамических функций реакций типа



проводился с помощью метода графического интегрирования пяти изотерм $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(x)$ интервала $1173-1300^\circ \text{K}$ с учетом погрешностей используемых экспериментальных данных. Для определения зависимостей $\overline{\Delta G}^0(T)$ реакций типа (7) данные графического интегрирования обрабатывались м.н.к. в предположении линейной зависимости $\overline{\Delta G}^0(T)$.

Таблица 2

x в VO_x	$-\Delta H_f^0 \pm 0,3$, ккал·моль ⁻¹		$-\Delta S_f^0 \pm 0,3$, ккал·моль ⁻¹ ·°K ⁻¹		$-\Delta G_f^0 \pm 0,3$, ккал·моль ⁻¹		$S_T^0 \pm 0,3$, ккал·моль ⁻¹ ·°K ⁻¹	
	1300° K	298,15° K	1300° K	298,15° K	1300° K	298,15° K	1300° K	298,15° K
1,986	165,69	170,07	36,10	43,78	118,76	157,02	40,19	11,27
1,988	165,79	170,17	36,14	43,82	118,80	157,11	40,21	11,28
1,990	165,87	170,25	36,18	43,86	118,84	157,17	40,23	11,29
1,992	165,96	170,34	36,22	43,90	118,87	157,25	40,25	11,30
1,994	166,07	170,45	36,28	43,96	118,91	157,34	40,25	11,29
1,996	166,18	170,56	36,33	44,01	118,94	157,44	40,26	11,29
1,998	166,27	170,65	36,38	44,06	118,97	157,51	40,27	11,29
2,000	166,34	170,72	36,41	44,09	119,00	157,57	40,30	11,31
2,002	166,39	170,77	36,43	44,11	119,03	157,62	40,34	11,33
2,004	166,43	170,81	36,44	44,12	119,06	157,66	40,39	11,37
2,006	166,47	170,85	36,45	44,13	119,08	157,69	40,44	11,41
2,008	166,50	170,88	36,46	44,14	119,10	157,72	40,49	11,45
2,010	166,53	170,91	36,46	44,14	119,12	157,75	40,55	11,50
2,012	166,55	170,93	36,47	44,15	119,14	157,77	40,60	11,54
2,014	166,58	170,96	36,47	44,15	119,16	157,80	40,66	11,59
2,016	166,60	170,98	36,47	44,15	119,18	157,82	40,72	11,64
2,018	166,62	171,00	36,47	44,15	119,20	157,84	40,78	11,69
2,020	166,63	171,01	36,47	44,15	119,22	157,85	40,84	11,74

Значения $\overline{\Delta G}_f^0$, $\overline{\Delta H}_f^0$ и $\overline{\Delta S}_f^0$ в области VO_2 (табл. 2) были определены комбинированием значений термодинамических функций реакций типа (7) со значениями $\overline{\Delta G}_f^0$, $\overline{\Delta H}_f^0$ и $\overline{\Delta S}_f^0$ окисла $\text{V}_6\text{O}_{17}(\text{VO}_{1,889})$ из элементов при

* Уравнения $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0 = \overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(T)$ для составов $\text{VO}_{1,986}$ и $\text{VO}_{1,988}$ рассчитаны на основании изотерм $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}^0(x)$, построенных для пяти температур: 1173, 1200, 1223, 1250 и 1300°K .

1300 и 298,15° К⁽⁸⁾ и значениями $H_T^0 - H_{298,15}^0$, $S_T^0 - S_{298,15}^0$ и $S_{298,15}^0$ для V⁽⁸⁾, O₂⁽⁹⁾ и VO₂⁽¹⁰⁾ (в предположении, что они будут такими же для окислов в области VO₂). Погрешность величин табл. 2 определяется в основном погрешностью соответствующих значений окисла V₂O₅.

Полученное нами для стехиометрической VO₂ значение $\Delta H_f^0, 298,15 = -170,7 \pm 0,3$ ккал хорошо согласуется со значением $\Delta H_f^0, 298,15 = -170,6 \pm 0,2$ ккал, определенным калориметрически⁽¹¹⁾, что говорит об отсутствии существенных систематических ошибок в нашем исследовании. На основании данных табл. 2 были построены зависимости $\Delta H_f^0(x)$ при 1300 и 298,15° К. Обе зависимости описываются прямыми, пересекающимися в точке, соответствующей стехиометрическому составу VO₂. В области значений $1,986 \leq x \leq 2,000$ зависимости описываются прямыми:

$$\Delta H_{f, 1300}^0 = -71,24 - 47,56x, \text{ ккал}; \quad (7)$$

$$\Delta H_{f, 298,15}^0 = -75,62 - 47,56x, \text{ ккал}. \quad (8)$$

В области значений $2,000 < x \leq 2,020$

$$\Delta H_{f, 1300}^0 = -139,72 - 13,33x, \text{ ккал}; \quad (9)$$

$$\Delta H_{f, 298,15}^0 = -144,09 - 13,33x, \text{ ккал}. \quad (10)$$

Доказательство существования двух прямых при 1300 и 298,15° К проводилось сравнением угловых коэффициентов b_1 и b_2 рассматриваемых прямых при данной температуре.

Таким образом, на зависимости $\Delta H_f^0(x)$ при $x=2$ наблюдается излом, подобный излому при $x=1$ на соответствующей зависимости для области гомогенности монооксида ванадия⁽⁴⁾, что, вероятно, связано в этих окислах с переходом ванадия из одного валентного состояния в другое.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Kosuge, T. Tokada, S. Kuchi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., v. 83, 1243 (1962). ² K. Kosuge, J. Phys. Chem. Solids, v. 28, № 8, 1613 (1967). ³ T. Katsura, M. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 40, № 3, 561 (1967). ⁴ Соединения переменного состава под ред. Б. Ф. Ормонта, Л., 1969. ⁵ A. N. Kornilov, I. M. Ushakova, Proc. I Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, 1969. ⁶ И. С. Сузышина, Термодинамические свойства окислов ванадия, Кандидатская диссертация, М., 1973. ⁷ А. А. Фотиев, В. Л. Волков, Изучение равновесий в системе, Деп. в ВИНТИ № 3155-71, 1971. ⁸ R. Huldgren, R. Orr et al., Selected values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, N. Y.—London, 1963. ⁹ YANAF, Thermochemical Tables, Second Ed., 1971. ¹⁰ O. A. Cook, J. Am. Chem. Soc., v. 69, 330 (1947). ¹¹ A. D. Mah, K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest, 5858, 1961.