

ODHAD TEPELNÝCH KAPACIT BINÁRNÍCH OXIDŮ V PEVNÉM STAVU

JINDŘICH LEITNER^a, PAVEL CHUCHVALEC^b
a DAVID SEDMIDUBSKÝ^c

^aÚstav inženýrství pevných látek, ^bÚstav fyzikální chemie,
^cÚstav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-techno-
logická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo dne 1.VIII.2000

Klíčová slova: odhad, tepelné kapacity, binární oxidy

Obsah

1. Úvod
2. Tepelná kapacita
3. Popis metod
4. Porovnání jednotlivých metod
5. Příklad použití
6. Závěr

1. Úvod

Materiály na bázi oxidů nacházejí v současné době velice široké uplatnění v řadě aplikací, z nichž některé uvádí následující přehled:

- skla (systém $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--PbO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$, speciální skla pro optiku, optická vlákna),
- konstrukční keramika (systém $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, zirkoničitá keramika, sialon),
- kompozitní materiály (oxidy se užívají jako výztuž v kovové matici nebo jako matrice zpevněná neoxidickými vlákny),
- povlaky a tenké vrstvy (ochranné vrstvy pro součásti plynových turbin – systém $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$, dielektrické vrstvy v elektronice – SiO_2 , aktivní vrstvy chemických senzorů – ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3),
- materiály pro magnetický záznam ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CrO_2 , směsné ferrity ($\text{Zn,Mn,CuFe}_2\text{O}_4$),
- konstrukční prvky palivových článků ($(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$),
- vysokoteplotní supravodiče (YBaCuO , BiSrCaCuO , HgBaCaCuO).

Při podrobném studiu procesů přípravy a zpracování těchto materiálů je často užívána termodynamika jako nástroj k hlubšímu pochopení vztahů mezi podmínkami procesu, složením a strukturou daného materiálu a jeho užitnými vlastnostmi. Aby bylo možné požadované rovnovážné výpočty

provádět, jsou pro každou z uvažovaných látek nezbytná vstupní termodynamická data – obvykle hodnoty slučovacího tepla a molární entropie při teplotě 298,15 K a koeficienty teplotní závislosti izobarické molární tepelné kapacity nebo přímo koeficienty teplotní závislosti molární Gibbsovy energie. Pro řadu pevných oxidů jsou tato data tabelována v širokém oboru teplot např.^{1–8} nebo dostupná v počítačových databázích. K dispozici jsou rovněž obsáhlé datové soubory pro silikáty a jiné oxidické přírodní minerály např.^{9–15}

Molární tepelné kapacity jsou jednou ze základních termodynamických funkcí pevných látek. Pro jejich stanovení se užívají různé kalorimetrické metody a v současné době je lze měřit od velmi nízkých teplot (cca 10^{-1} K) do teploty tání. Pro většinu binárních oxidů byla kalorimetrická měření tepelných kapacit prováděna a získané údaje jsou běžně dostupné v literatuře. V některých případech však experimentální data dosud chybí. Pro získání chybějících dat anorganických sloučenin v pevném stavu byla navržena celá řada empirických metod jejich odhadu. Řada těchto metod je popsána v přehledných pracích např.^{6,16,17}

Cílem předložené práce je shrnutí dosud navržených metod, které lze užít pro odhad molárních tepelných kapacit oxidů v pevném stavu, ověření jejich věrohodnosti a posouzení spolehlivosti takto získaných údajů při rovnovážných výpočtech v oxidických systémech. V práci jsou diskutovány metody použitelné pro odhad termodynamických vlastností jednoduchých (binárních) oxidů. Ačkoliv byly pro téměř všechny tyto oxidy věrohodné experimentální hodnoty termodynamických funkcí publikovány, je porovnání a posouzení jednotlivých metod významné s ohledem na skutečnost, že některé z nich byly později rozšířeny i pro oxidy směsné*.

2. Tepelná kapacita

Tepelná kapacita C je obecně definována vztahem

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} \quad (1)$$

kde Q je teplo potřebné k ohřátí homogenního systému o infinitesimální přírůstek teploty dT . Jelikož množství dodaného tepla závisí na cestě (tedy na podmínkách, za jakých k ohřátí dochází) je nutné v definici tepelných kapacit tyto podmínky jednoznačně specifikovat. Prakticky významné jsou tepelné kapacity za stálého tlaku C_p a stálého objemu C_v definované vztahy

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

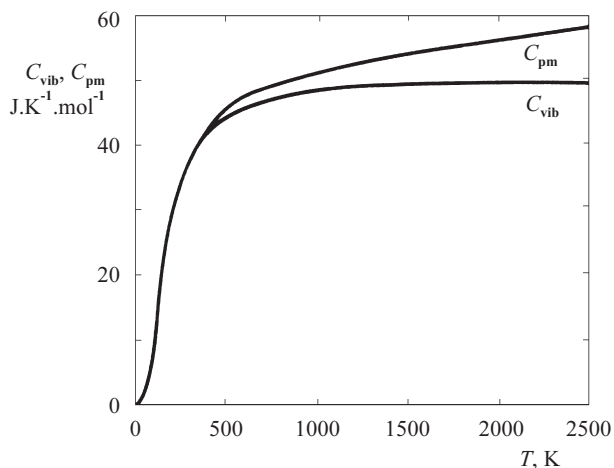
* Pod pojmem směsný oxid zde rozumíme jak ternární a vyšší sloučeniny kyslíku s dvěma či více různými kationty a anionty O^{2-} (např. podvojně oxidy se strukturou spinelu nebo perovskitu), tak i takové sloučeniny, v jejichž struktuře lze rozlišit komplexní anion tvořený atomy kyslíku a elektronegativnějšího prvku, které lze považovat za soli kyslíkatých kyselin (např. chromany a wolframany) a to i v případě, že tyto anionty vytvářejí řetězce, rovinnou síť či prostorový skelet (např. křemičitany).

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3)$$

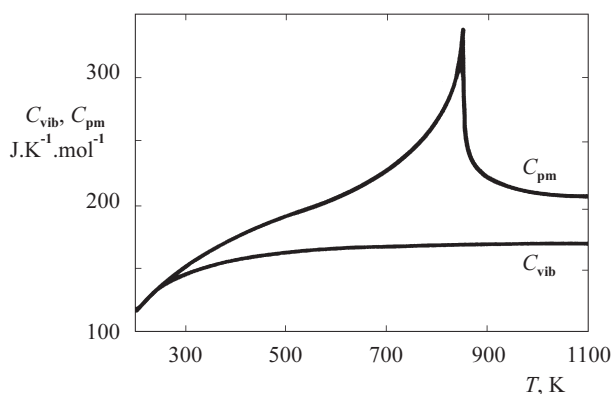
kde H resp. U je entalpie resp. vnitřní energie uvažovaného homogenního systému. Izobarické tepelné kapacity pevných látek lze vyjádřit jako sumu příspěvků

$$C_p = C_{\text{vib}} + C_{\text{dil}} + C_{\text{el}} + C_{\text{mg}} \quad (4)$$

Vibrační příspěvek C_{vib} je projevem tepelných kmitů krystalové mřížky a teoreticky jej lze vyjádřit na základě Einsteinova nebo Debyeova modelu krystalu¹⁸. Příspěvek C_{dil} je úměrný té části přijatého tepla, které je při izobarické expanzi krystalové mřížky přeměněno na objemovou práci. Příspěvek volných elektronů C_{el} se projevuje pouze u kovů a příspěvek C_{mg} u látek, u kterých dochází při zahřívání ke změně magnetického uspořádání – z feromagnetického nebo antiferomagnetického na paramagnetické (z binárních oxidů to jsou např. CoO, CuO, Fe₂O₃, MnO nebo NiO). Do magnetického příspěvku k C_p lze zahrnout i tepelné excitace uspořádané mříže spinů (magnony) s charakteristickou nízkoteplotní závislostí $T^{3/2}$



Obr. 1. Teplotní závislost vibračního příspěvku C_{vib} vypočtená z Debyeova modelu a experimentálně získané standardní molární tepelné kapacity C_{pm}^0 pro pevný MgO (cit.¹⁹)



Obr. 2. Teplotní závislost vibračního příspěvku C_{vib} vypočtená z Debyeova modelu a experimentálně získané standardní molární tepelné kapacity C_{pm}^0 pro pevný Fe₃O₄ (cit.²⁰)

a T^3 pro feromagnetické respektive antiferomagnetické uspořádání.

Teplotní závislost C_p lze kvalitativně odvodit z teplotní závislosti jednotlivých příspěvků. V rámci Einsteinova i Debyeova modelu krystalu je C_{vib} monotónně rostoucí funkcí teploty s limitou $3R$ pro $T \rightarrow \infty$ (vztaženo na 1 mol atomů). Rovněž příspěvek $C_{\text{dil}} = TV\alpha^2/\beta$ (α je koeficient objemové teplotní roztažnosti a β je koeficient stlačitelnosti) je rostoucí funkcí teploty, a tak u nekovů beze změny magnetického uspořádání je C_p monotónně rostoucí funkcí teploty. Na obr. 1 je pro ilustraci znázorněn průběh teplotní závislosti C_{vib} vypočtené z Debyeova modelu a experimentálně získané C_p pro pevný MgO (cit.¹⁹). Teplotní závislost magnetického příspěvku vykazuje maximum při Curieově teplotě T_C resp. Néelově teplotě T_N , které se projevuje i na teplotní závislosti C_p . Teplotní závislost molární tepelné kapacity Fe₃O₄, u kterého dochází při $T_C = 848$ K (cit.²⁰) ke změně magnetického uspořádání je znázorněna na obr. 2.

3. Popis metod

Pro odhad tepelných kapacit binárních oxidů v pevném stavu se užívají empirické příspěvkové metody, v rámci kterých je požadovaná termodynamická funkce (standardní molární tepelná kapacita při teplotě 298,15 K, $C_{\text{pm}}^0(298,15$ K), resp. konstanty teplotní závislosti $C_{\text{pm}}^0(T)$) počítána jako suma příspěvků jednotlivých atomů nebo iontů. Hodnoty příspěvků bývají vyhodnocovány optimalizačním postupem (metodou nejmenších čtverců) z experimentálních údajů pro různé soubory látek.

První příspěvkovou metodu pro odhad tepelných kapacit navrhl Kellogg²¹. Na základě dostupných experimentálních hodnot $C_{\text{pm}}^0(298,15$ K), pro sloučeniny s převážně iontovou vazbou vyhodnotil příspěvky pro jednotlivé kationty a anionty (jedno- i víceatomové). Hodnoty kationtových příspěvků nezávisely na jejich valenci, avšak hodnoty aniontových příspěvků závisely na valenci kationtu v dané sloučenině. Výsledná hodnota $C_{\text{pm}}^0(298,15$ K) pro pevný oxid A_mO_n je pak dána rovnicí

$$C_{\text{pm}}^0 = m.C(A) + n.C(O^{2-}) \quad (5)$$

Kubaschewski a Ünal²² na základě většího souboru dat (cca 250 látek) aktualizovali příspěvky kationtů 49 prvků a pro příspěvky aniontů stanovili jednu průměrnou hodnotu nezávislou na mocenství kationtu. Hodnota příspěvku k $C_{\text{pm}}^0(298,15$ K) pro anion O^{2-} je $C(O^{2-}) = 18,41$ J.K⁻¹.mol⁻¹, hodnoty příspěvků kationtů jsou uvedeny v tabulce I. Stejně jako v případě původních Kelloggových kationtových příspěvků nezávisí tyto hodnoty na náboji kationtů a lze je tedy chápat spíše jako příspěvky atomární.

Tito autoři dále navrhli metodu pro odhad konstant jednoduché teplotní závislosti molárních tepelných kapacit ve tvaru

$$C_{\text{pm}}^0 = A + B.T + C/T^2 \quad (6)$$

Pro odhad konstant A a B je užitá hodnota $C_{\text{pm}}^0(298,15$ K) a teplota tání T_m příslušné sloučeniny, hodnota konstanty $C = -4,2$ J.K⁻¹.g.at⁻¹) je zobecněná. Popsaný postup lze užít pouze pro látky jejichž T_m je menší než cca 2300 K.

Tabulka I

Vybrané hodnoty iontových/atomárních příspěvků pro odhad C_{pm}^0 (298,15 K) pevných látek (kompletní seznam je k dispozici v plné verzi článku na webové stránce časopisu Chemické listy)

Kation	Příspěvky k C_{pm}^0 [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$] při $T = 298 \text{ K}$				
	[77KUB] [98SPE]	[87KUM] [95MOI]	[89HUA]	[92HUR]	[96GOL]
Ag ²⁺	25,73	28,60	28,60	26,63	23,64
Al ³⁺	19,66	17,60	18,68	18,07	4,32
As ³⁺	25,10	26,70	27,00	26,63	13,49
As ⁵⁺	25,10			26,63	4,54
Au ⁺			26,76	26,63	
B ³⁺		6,10	5,11	10,10	-5,14
Ba ²⁺	26,36	28,40	31,83	32,37	23,25
Be ²⁺	9,62	12,60	12,93	12,47	2,05
Bi ³⁺	26,78	29,00	28,40	26,63	19,76
Ca ²⁺	24,69	27,30	29,13	28,25	18,04
Cd ²⁺	23,01	28,00	31,38	26,63	21,77
Ce ²⁺	23,43	27,60		26,63	
Ce ³⁺	23,43	31,40	31,80	26,63	19,89
Ce ⁴⁺	23,43	28,20		26,63	15,57
Cm ³⁺				26,63	-1,60
Co ²⁺	28,03	31,30	34,18	25,71	24,95
Co ³⁺	28,03	12,40		25,71	19,53
Cr ²⁺	23,01	21,00		26,63	16,01
Cr ³⁺	23,01	29,10	39,02	26,63	17,42
Cr ⁴⁺	23,01	21,80		26,63	
Cr ⁶⁺	23,01			26,63	4,49

Obdobnou metodu pro odhad hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) navrhl Kumok²³. I v tomto případě jsou molární tepelné kapacity pevných oxidů odhadovány pomocí rovnice (5), avšak hodnoty příspěvků kationtů závisí na jejich mocnostech. Příspěvky pro 108 jednoatomových kationtů odvozených od 68 prvků jsou shrnuty v tabulce I. Kumokova hodnota příspěvku pro anion O^{2-} je $C(\text{O}^{2-}) = 16,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Určitou modifikaci jednoduché příspěvkové metody (5) navrhli Huang a Xu²⁴. Výsledná hodnota C_{pm}^0 (298,15 K) je dána součtem dvou příspěvků – iontového, který se počítá aditivně z iontových příspěvků kationtu a aniontu a příspěvku, který relativním způsobem vyjadřuje míru „kovalence“ vazby v dané sloučenině. Pro výpočet C_{pm}^0 (298,15 K) pevného oxidu o stechiometrii A_mO_n tak platí

$$C_{\text{pm}}^0 = m \cdot C(\text{A}^{2nm}) + n \cdot C(\text{O}^{2-}) + \mathbf{R} \frac{(n+m) \cdot Z}{8d} (3,19 - \Delta X) \quad (7)$$

V této rovnici je \mathbf{R} univerzální plynová konstanta, Z je náboj kationtu, d je hlavní kvantové číslo valenčních elektronů kationtu a ΔX je rozdíl Paulingových elektronegativit atomu který tvoří kation a kyslíku ($X_{\text{O}} = 3,44$, cit.²⁵). Hodnota 3,19 v třetím členu rovnice (7) odpovídá maximálnímu rozdílu elektronegativit v Paulingově škále pro sloučeninu CsF, která byla zvolena jako referenční látka se 100 % iontovou vazbou. Iontové příspěvky byly vyhodnoceny z publikovaných hodnot

C_{pm}^0 (298,15 K) pro 126 sloučenin převzatých z tabulek JANAF (cit.²⁶). Příspěvek pro anion O^{2-} je $C(\text{O}^{2-}) = 12,65 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hodnoty příspěvků pro 78 kationtů odvozených od 63 prvků jsou uvedeny v tabulce I. Průměrná chyba odhadnutých hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) celého souboru 126 binárních sloučenin, které byly užity pro vyhodnocení iontových příspěvků je $1,79 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. V souboru 32 jednoduchých oxidů je průměrná chyba $1,55 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Poněkud obecnější příspěvkovou metodu pro odhad tepelných kapacit pevných látek navrhli Hurst a Harrison²⁷. Na základě této varianty jsou hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) počítány aditivně z atomárních příspěvků, které byly získány regresní analýzou publikovaných dat celkem pro 721 anorganických i organických sloučenin. Tímto způsobem byly stanoveny příspěvky pro 32 prvků. Pro kyslík byla získána hodnota $C(\text{O}) = 13,42 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, atomární příspěvky dalších prvků, které tvoří pevné oxidy jsou uvedeny v tabulce I. Pro další prvky, jejichž specifické příspěvky nebyly vyhodnoceny, autoři užívají generalizovanou hodnotu $26,63 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Průměrná relativní chyba odhadu C_{pm}^0 (298,15 K) celého souboru 721 látek je 9,6 %, pro soubor 426 anorganických látek je 9,4 %.

Pro odhad koeficientů teplotní závislosti C_{pm}^0 ve tvaru

$$C_{\text{pm}}^0 = A + B \cdot T + C/T^2 + D \cdot T^2 \quad (8)$$

navrhli Golam Mostafa a spol.²⁸ metodu, na základě které jsou parametry rovnice (8) počítány aditivně jako suma příspěvků jednotlivých iontů. Z publikovaných údajů pro 664 anorganických sloučenin většinou převzatých z tabulek⁵ byly regresní analýzou získány příspěvky pro 129 kationtů a 17 aniontů. Příspěvek pro anion O^{2-} při teplotě 298,15 K je $C(\text{O}^{2-}) = 22,98 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hodnoty kationtových příspěvků pro 298,15 K jsou uvedeny v tabulce I. Průměrná chyba odhadnuté hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) je 3,18 %, maximální odchylka je 13,63 %. Průměrná chyba odhadnutých hodnot se s rostoucí teplotou zvyšuje.

4. Porovnání jednotlivých metod

Zcela korektní kvantitativní porovnání výše popsaných metod pro odhad molárních tepelných kapacit pevných oxidů není možné. Hodnoty iontových resp. atomárních příspěvků byly vyhodnoceny pro různé soubory experimentálních dat, lišící se v počtu zahrnutých látek, jejich chemickou podstatou (anorganické sloučeniny s převážně iontovou nebo převážně kovalentní vazbou, organické sloučeniny) i ve vlastních hodnotách C_{pm}^0 (298,15 K). Proto je třeba vedle orientačního kvantitativního porovnání na základě průměrné chyby resp. střední kvadratické odchylky rovněž uvážit obecnost metody a možnost predikce teplotní závislosti C_{pm}^0 .

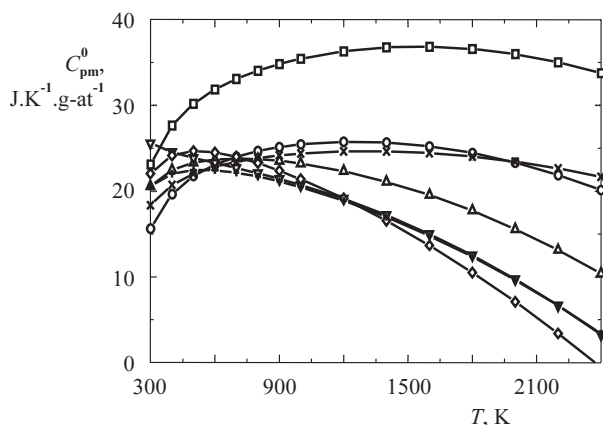
Z hlediska obecnosti jsou výhodnější metody založené na atomárních příspěvcích, neboť takové lze jednoduše užít i v případě oxidů jejichž kation má formálně neceločíselné mocenství jako např. $\text{Pr}_{12}\text{O}_{22}$, Tb_7O_{12} , Ti_4O_7 , V_3O_5 nebo $\text{WO}_{2,72}$. V případě oxidu V_3O_5 přísluší 3 atomům vanadu formální mocenství 10+. To lze vytvořit různými kombinacemi iontů: $\text{V}^{2+}\text{-V}^{3+}\text{-V}^{5+}$ nebo $\text{V}^{2+}\text{-V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ nebo $\text{V}^{3+}\text{-V}^{3+}\text{-V}^{4+}$, které vedou k různým výsledným hodnotám C_{pm}^0 (298,15 K): 153,72 resp. 162,18 resp. 160,97 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ při užití příspěvků podle²⁸.

S atomárními příspěvky pracuje metoda Kellogga-Kuba-

Tabulka II

Relativní odchylky odhadnutých hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) vybraných oxidů (kompletní seznam je k dispozici na webovské stránce Chemických listů)

Oxid	C_{pm}^0 (298 K) [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]	Rel. chyba C_{pm}^0 (298 K) [%]				
		[77KUB] [98SPE]	[87KUM] [95MOI]	[89HUA]	[92HUR]	[96GOL]
Ag ₂ O	66,32	-5,4	-11,4	-6,9	-0,5	-6,0
Al ₂ O ₃	79,01	-19,7	-8,0	-4,3	3,3	1,8
As ₂ O ₃	96,98	-8,7	-6,7	-2,6	3,6	1,1
As ₂ O ₅	116,56	-22,0			-3,3	-6,4
Au ₂ O ₃	114,02				18,0	
B ₂ O ₃	62,98		1,1	1,4	4,0	6,9
BaO	47,06	4,9	4,2	4,5	2,7	1,8
BeO	24,98	-12,2	-17,3	-13,4	-3,6	-0,2
Bi ₂ O ₃	112,13	3,0	3,6	11,4	16,6	3,3
CaO	42,42	-1,6	-3,7	-0,3	1,8	3,3
CdO	44,16	6,2	-1,2	-2,4	9,3	-1,3
Ce ₂ O ₃	117,05	12,8	3,5	11,3	20,1	7,1
CeO ₂	61,53	0,4	-0,1		13,1	0,0
Co ₃ O ₄	123,42	-27,8	0,4		-6,0	-26,3
CoO	55,22	15,9	13,1	12,1	29,1	13,2
Cr ₂ O ₃	114,26	11,4	5,2	-6,3	18,2	9,2
Cr ₃ O ₄	135,64	-5,2	-7,6		1,5	-5,3
CrO ₃	79,12	1,1			15,5	7,2



Obr. 3. Teplotní závislosti C_{pm}^0 pro vybrané oxidy predikované na základě metody navržené Golamem Mostafou²⁸, \square O₂, \circ Al₂O₃, Δ CaO, ∇ Er₂O₃, \diamond PuO₂, $+$ ThO₂, \times MgO

schewského (dále KK) a metoda Hursta-Harrisona (dále HH). Metoda HH nabízí individuální příspěvky pouze pro 24 prvků, které vytvářejí pevné oxidy. Zobecněný příspěvek pro ostatní prvky vede např. pro oxidy typu A₂O₃ k hodnotě C_{pm}^0 (298,15 K) = 93,52 J.K⁻¹.mol⁻¹. Experimentální hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) sesquioxidů 14 prvků vzácných zemin (mimo Pm) leží v rozmezí 102–117 J.K⁻¹.mol⁻¹ a průměrná chyba podhodnoceného odhadu je 17,4 %. V případě metody KK byly vyhodnoceny individuální příspěvky pro La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd a Ho a průměrná chyba rovněž ve všech případech podhodnoceného odhadu je zhruba poloviční, 8,1 %.

Odhad koeficientů teplotní závislosti C_{pm}^0 umožňuje me-

toda KK a rovněž postup navržený Golamem Mostafou (dále GM). Zcela zásadním problémem metody GM je však to, že teplotní závislost příspěvku $C(O^{2-})$ vykazuje při teplotě cca 1547 K maximum a dále je klesající. Tento fyzikálně nereálný průběh je pak zachován i pro závislost $C_{\text{pm}}^0(T)$ řady oxidů a v některých případech (viz obr. 3), kdy byly rovněž pro příslušné kationty vyhodnoceny záporné příspěvky ke konstantě D (viz rovnici (8)), je maximum posunuto do oblasti nižších teplot. Dalším nedostatkem GM metody je skutečnost, že v hlavním zdroji vstupních dat⁵ nejsou v některých případech uváděny experimentálně získané hodnoty parametrů rovnice (8), ale hodnoty již dříve odhadnuté. Jedná se např. o data pro oxidy PrO₂, TbO₂, TcO₂ a TcO₃, které byly užity k vyhodnocení příspěvků pro kationty Pr⁴⁺, Tb⁴⁺, Tc⁴⁺ a Tc⁶⁺.

Pro orientační kvantitativní porovnání byly pomocí výše uvedených metod na základě příspěvků uvedených v tabulce I odhadnuty hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) pro 111 oxidů 67 prvků. V případě oxidů typu A₃O₄ (A = Co, Cr, Fe nebo Mn) byly kationtové příspěvky vypočteny jako vážený průměr z hodnot pro A²⁺ a A³⁺. V ostatních případech neceločíselného mocenství kationtu nebyl odhad na základě iontových příspěvků^{23,24,28} prováděn. Získané hodnoty byly porovnány s údaji publikovanými. Ve všech případech se jedná o hodnoty experimentální, buď kalorimetrické nebo získané simultánním zpracováním termochemických a rovnovážných údajů. Tato data byla ve většině případů převzata z tabulek⁵. Některé oxidy v této sbírce nejsou zahrnuty, a tak příslušné hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) pocházejí z jiných zdrojů: Pu₂O₃ (cit.²⁹), Er₂O₃ (cit.³⁰). V některých případech byla užita nověji publikovaná data: Al₂O₃ (cit.³¹), BaO, SrO (cit.³²), Bi₂O₃ (cit.³³), CaO (cit.³⁴), Cu₂O, CuO (cit.³⁵), In₂O₃ (cit.³⁶). V několika dalších případech byla tabelovaná data⁵ potvrzena novějšími kalori-

metrickými údaji: Ce_2O_3 (cit.³⁷), Fe_3O_4 (cit.³⁸), FeO (cit.³⁹), MnO (cit.⁴⁰), Y_2O_3 (cit.⁴¹), ZrO_2 (cit.⁴²). Vypočtené relativní odchylky jsou uvedeny v tabulce II.

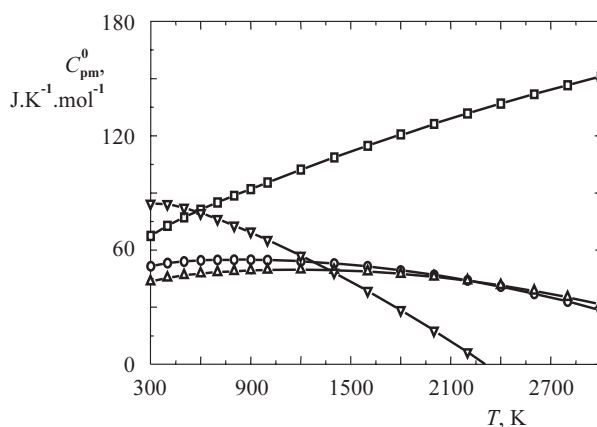
Z porovnání plyne, že nejobecnější je metoda HH, která umožňuje odhad hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) pro všech 111 oxidů z testovacího souboru. Tato obecnost je ale, jak by se dalo i očekávat, vyvážena nehorší shodou s údaji experimentálními – průměrná chyba činí 9,06 %. Podrobnější analýza získaných údajů ukázala, že špatná shoda je důsledkem dvou faktorů – mnoha zobecněných hodnot příspěvků oxidotvorných prvků a použité hodnoty atomárního příspěvku pro kyslík. Hodnota $C(\text{O})$ byla optimalizována na základě dat jak pro anorganické, tak organické sloučeniny. Použijeme-li pro odhad C_{pm}^0 (298,15 K) pevných oxidů modifikovanou hodnotu $C(\text{O}) = 15,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, sníží se průměrná chyba na 7,26 %.

Podle obecnosti použití (počtu odhadnutých dat) je jako druhá metoda GM (92 oxidů), která vykazuje nejlepší shodu s experimentálními daty – průměrná chyba 4,27 %. Při hodnocení tohoto výsledku je však nezbytné zohlednit skutečnost, že v několika případech byly iontové příspěvky v rámci GM metody vyhodnoceny z jediného údaje, a to z hodnoty C_{pm}^0 pro daný oxid. Jedná se o příspěvky pro čtyřmocné ionty Ce^{4+} , Ir^{4+} , Pb^{4+} , Re^{4+} , Ru^{4+} a Sn^{4+} stanovené z dat pro oxidy AO_2 . Nulové odchylky odhadnutých a tabelovaných hodnot tak snižují výslednou průměrnou odchylku této metody. Přepočtená průměrná chyba pro 86 odhadnutých hodnot je 4,57 %. Rovněž je nutné vzít v úvahu to, že GM metoda poskytuje pro kationty B^{3+} , P^{5+} , Pu^{6+} , Se^{6+} a Si^{4+} při teplotě 298,15 K záporné příspěvky, což postrádá jakoukoli fyzikální interpretaci.

Z posuzovaných metod je nejméně obecnou procedura navržená Huangem a Xu²⁴ (dále HX). Vyhodnocené kationtové příspěvky umožňují odhad pouze 71 oxidů při průměrné relativní chybě 5,22 %. V této souvislosti se zdá diskutabilní přínos složitějšího odhadového postupu (rovnice (7), kdy zahrnutí korekce na stupeň kovalence vazby nepřináší očekávané zpřesnění.

Na základě provedeného rozboru lze konstatovat, že pro odhad hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) oxidů v pevném stavu je v současné době nejvhodnější příspěvková metoda navržená Golamem Mostafou²⁸, která je dosti obecná i dostatečně přesná. Velmi problematické je však její použití pro predikci teplotní závislosti $C_{\text{pm}}^0(T)$. Její omezení v obecnosti nespočívá s tím, že je vybudována na iontových příspěvcích, a tedy v případě oxidů s neceločíselným průměrným nábojem kationtu, např. u některých oxidů v systému Pr–O, Tb–O, Ti–O, V–O, U–O aj., je nepoužitelná. V případech, kdy v rámci metody GM nebyl příspěvek kationtu stanoven, je možné tento příspěvek určit z experimentální hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) jiné sloučeniny (nejlépe izostrukturní) popř. i více sloučenin obsahující daný kation a z příspěvku příslušného aniontu. Tento postup je však omezen relativně malým počtem aniontů (celkem 17), pro které byly příspěvky vyhodnoceny, přičemž chybí data např. pro chalcogenidové anionty S^{2-} , Se^{2-} a Te^{2-} . (Pro srovnání: v rámci metody KK bylo stanoveno celkem 41 příspěvků pro jedno i víceatomové anionty, Kumokova metoda poskytuje příspěvky pro 133 aniontů!)

Dále je třeba poznamenat, že všechny zde uvedené metody poskytují pro daný oxid o určité stechiometrii jednu hodnotu C_{pm}^0 (298,15 K) – není tedy možné rozlišovat mezi různými strukturálními modifikacemi. Z porovnání kalorimetricky získaných hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) pro stabilní a metastabilní



Obr. 4. Teplotní závislosti C_{pm}^0 pro vybrané oxidy predikované na základě metody navržené Golamem Mostafou²⁸, \square In_2O , \circ SmO , \triangle YbO , ∇ PtO_2

modifikace různých oxidů (např. As_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , SiO_2 nebo TiO_2) však plyne, že jejich rozdíl je ve všech případech menší než průměrná chyba odhadových metod, a tak lze predikovanou hodnotu užít pro všechny strukturální modifikace uvažovaného oxidu.

5. Příklad použití

Popsané metody byly užity pro odhad hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) pevných oxidů In_2O , NdO , SmO , YbO , PdO_2 , PtO_2 , a RhO_2 , pro které experimentální údaje dosud chybí. Výsledky jsou shrnuty v tabulce III, kde jsou rovněž uvedeny (v závorce) hodnoty získané na základě nově vyhodnocených příspěvků a dále hodnoty doporučené. Pro oxidy In_2O , SmO , YbO , a PtO_2 byly dále na základě metody GM odhadnuty konstanty teplotní závislosti $C_{\text{pm}}^0(T)$ podle rovnice (8). Získané závislosti jsou vyneseny na obr. 4.

Pro In_2O jsou hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) získané na základě různých příspěvků blízké. V rámci GM metody byl příspěvek pro kation In^+ získán z dat pro InCl , InBr a InI uvedených v tabulkách⁵. Experimentální údaje jsou však pouze pro InCl , pro další látky jsou zde uvedeny hodnoty odhadnuté. Průběh teplotní závislosti $C_{\text{pm}}^0(T)$ je pro In_2O akceptovatelný. V případě NdO je k dispozici příspěvek pouze v rámci metody KK. Z dostupných experimentálních dat – hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) pro pevné NdS a NdTe (cit.⁵) a Kumokových hodnot příspěvků pro anionty S^{2-} a Te^{2-} byl vypočten příspěvek $C(\text{Nd}^{2+}) = 26,24 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Z něj určená hodnota C_{pm}^0 (NdO , s, 298,15 K) = $42,94 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ je v dobré shodě s výsledkem odhadu pomocí metody KK. Odhadnuté hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) pro SmO se významně liší. V rámci GM metody byl příspěvek pro kation Sm^{2+} získán z dat pro tepelnou kapacitu SmCl_2 (cit.⁵), která však byla odhadnuta. Získaná teplotní závislost, která prochází v oblasti teplot 700–900 K nevýrazným maximem a dále je klesající, je nereálná. Obdobná situace je pro YbO . Hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) získané na základě Kumokovy a GM metody se příliš neliší, avšak teplotní závislost $C_{\text{pm}}^0(T)$ je z výše uvedených důvodů nepřijatelná. Při odhadu C_{pm}^0 (298,15 K) pro PtO_2 byly užity všechny metody. Příspěvek $C(\text{Pt}) = 18,99 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ v rámci metody KK byl získán z experimentálních

Tabulka III

Odhadnuté hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K)

Oxid	C_{pm}^0 (298 K) [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]					Doporučené hodnoty
	[77KUB] [98SPE]	[87KUM] [95MOI]	[89HUA]	[92HUR]	[96GOL]	
In ₂ O	66,95	64,1	–	66,68	67,35	67,3
NdO	42,68	(42,94)	–	40,05	–	42,8
SmO	43,51	52,4	–	40,05	51,5	51,5
YbO	–	45,7	–	40,05	43,33	43,3
PdO ₂	(56,39)	(58,25)	–	53,47	–	57,3
PtO ₂	(55,81)	57,6	73,02	53,47	84,35	56,7
RhO ₂	–	–	–	53,47	–	55

hodnot⁴³ pro PtS₂ a PtTe₂ a příslušných aniontových příspěvků. Získané hodnoty se významně liší a rovněž teplotní závislost podle GM metody je nereálná. Příspěvky pro kation Pt⁴⁺ v rámci GM metody byly získány z odhadnutých údajů⁵ pro PtCl₄ a PtBr₄. Z experimentálních hodnot C_{pm}^0 (298,15 K) pro PdS₂ (cit.⁵) a PdTe₂ (cit.⁴³) a příslušných aniontových příspěvků byly vypočteny příspěvky $C(\text{Pd}) = 19,57 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (metoda KK) a $24,85 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (Kumokova metoda). Tyto hodnoty byly užity pro odhad C_{pm}^0 (298,15 K) pro PdO₂. Získané hodnoty jsou v dobré shodě (rozdíl je cca 3,2 % vztaheno k jejich průměru).

Pro odhad C_{pm}^0 (298,15 K) všech uvažovaných oxidů byla užita rovněž metoda HH. Jelikož v rámci této metody jsou pro všechny prvky užívány generalizované hodnoty příspěvku, dostáváme pro oxidy typu AO a AO₂ stejné hodnoty molárních tepelných kapacit, které se více či méně liší od hodnot získaných na základě individuálních příspěvků jednotlivých atomů resp. kationtů.

Získané hodnoty tepelných kapacit lze užít při různých termodynamických výpočtech a následující příklad dokumentuje vliv chyby odhadnuté hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) na vypočtené výsledky. Uvažujme rozklad pevného oxidu AO₂ (A = Pd, Pt, Rh a Ru), který probíhá podle rovnice



a odhadněme maximální chybu standardní reakční entalpie ΔH_r^0 , standardní reakční entropie ΔS_r^0 a rozkladného tlaku $p(\text{O}_2)$ při teplotě 1000 K. Při odhadu chyby budeme předpokládat, že změna tepelné kapacity ΔC_{pr}^0 uvedené reakce na teplotě nezávisí a při výpočtu užijeme hodnotu ΔC_{pr}^0 (298,15 K). Relativní chybu odhadnuté hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) oxidů uvažujme 10 %, což ve všech případech odpovídá absolutní chybě cca $5,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Odhadnuté maximální chyby reakční entalpie a entropie jsou: $\delta(\Delta H_r^0) = 3,9 \text{ kJ}$ a $\delta(\Delta S_r^0) = 6,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Pro RuO₂ jsou k dispozici z experimentálních dat získané hodnoty ΔH_r^0 (298,15 K) = $-305,0 \text{ kJ}$ a ΔS_r^0 (298,15 K) = $175,5 \text{ J.K}^{-1}$, a lze tedy posoudit relativní význam chyby tepelné kapacity, který s rostoucí teplotou roste. V případě reakční entalpie se jedná o relativní chybu cca 1,2 %, což je srovnatelné s chybou kalorimetricky stanoveného slučovacího tepla oxidu při teplotě 298,15 K a tedy hodnoty ΔH_r^0 (298,15 K). Chyba reakční entropie cca 3,9 % však několikanásobně pře-

vyšuje obvyklou chybu kalorimetrických hodnot molárních entropií, ze kterých je hodnota ΔS_r^0 (298,15 K) počítána.

Při stanovení chyby standardní reakční Gibbsovy energie, a tedy rozkladného tlaku $p(\text{O}_2)$ se chyby entalpie a entropie částečně kompenzují. Při teplotě 1000 K tak chyba $\delta(C_p^0) = 5,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ vede k relativní chybě $\delta(p(\text{O}_2)) = 0,4 \%$, což je prakticky zanedbatelné.

6. Závěr

Z podrobného rozboru a posouzení různých metod, které lze užít pro odhad tepelných kapacit jednoduchých oxidů vyplývá, že v současné době je možné získat odhadem hodnoty C_{pm}^0 (298,15 K) s průměrnou chybou cca 5 až 10 %. Tato chyba nemusí být při rovnovážných výpočtech příliš významná s ohledem na její částečnou kompenzaci v entalpickém a entropickém příspěvku ke Gibbsově energii.

Empirická predikce tepelných kapacit při vyšších teplotách není příliš spolehlivá a věrohodná. Tento nedostatek překonávají některé semiempirické výpočetní metody, např. postup navržený Inabou¹⁹. Ten spočívá ve výpočtu Debyeovy teploty a koeficientů objemové teplotní roztažnosti a stlačitelnosti z empiricky získaných parametrů Morseova potenciálu a následném výpočtu vibračního příspěvku C_{vib} na základě Debyeova modelu krystalu a výpočtu dilatačního příspěvku C_{dil} . Vypočtené teplotní závislosti C_{pm}^0 pro řadu monooxidů, které nevykazují změny magnetického uspořádání jsou v poměrně dobré shodě s údaji experimentálními.

Tato práce vznikla za finanční podpory GAČR v rámci projektu 106/00/0568.

LITERATURA

1. Kubaschewski O.: High Temp. – High Pressures 4, 1 (1972).
2. Glushko V. P., Gurvich L. V., Bergman G. A., Veic I. V., Medvedev B. A., Khachkuruzov G. A., Yungman B. S.: *Termodinamicheskie svoistva individualnykh veshchestv*, sv. I–IV. Nauka, Moskva 1978–1982.
3. Pankratz L. B.: *Thermodynamic Properties of Elements*

- and Oxides* (Bulletin 672). U.S. Bureau of Mines, Washington 1982.
4. Kulikov I. S.: *Thermodynamics of Oxides: Handbook*. Metallurgiya, Moscow 1986.
 5. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer, Berlin 1991.
 6. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spencer P. J.: *Materials Thermochemistry*. Pergamon, Oxford 1993.
 7. Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*. Wiley-VCH, Weinheim 1995.
 8. Chase M.W., Jr. (Ed.): *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th Ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9, 1998.
 9. Berman R. G., Brown T. H.: *Contrib. Mineral. Petrol.* 89, 168 (1985).
 10. Berman R. G.: *J. Petrol.* 29, 445 (1988).
 11. Saxena S. K., Chatterjee N., Fei Y., Shen G.: *Thermodynamic Data on Oxides and Silicates*. Springer, Berlin 1993.
 12. Robie R. A., Hemingway B. S.: *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar Pressure and at Higher Temperatures*. U.S. Government and Printing Office, Washington 1995.
 13. Gottschalk M.: *Eur. J. Miner.* 9, 175 (1997).
 14. Holland T. J. B., Powell R.: *J. Metamorph. Geol.* 16, 309 (1998).
 15. Chatterjee N. D., Kruger R., Haller G., Olbricht W.: *Contrib. Mineral. Petrol.* 133, 149 (1998).
 16. Moiseev G. K., Šesták J.: *Prog. Cryst. Growth Charact.* 30, 23 (1995).
 17. Spencer P. J.: *Thermochim. Acta* 314, 1 (1998).
 18. Kittel Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*, str. 139. Academia, Praha 1985.
 19. Inaba H.: *J. Phase Equilib.* 20, 187 (1999).
 20. Grønvold F., Sveen A.: *J. Chem. Thermodyn.* 6, 859 (1974).
 21. Kellogg H. H., v knize: *Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes* (Fitterer G. R., ed.), str. 357. Gordon and Breach, London 1967.
 22. Kubaschewski O., Únal H.: *High Temp. – High Pressures* 9, 361 (1977).
 23. Kumok V. N.: *Problem of Correlation Methods for Evaluation of Thermodynamic Characteristics. Direct and Reverse Tasks of Chemical Thermodynamics*, str. 108. Nauka, Novosibirsk 1987.
 24. Huang G., Xu Z.: *Thermochim. Acta* 145, 363 (1989).
 25. Lagowski J. J.: *Modern Inorganic Chemistry*, str. 148. Marcel Dekker, New York 1973.
 26. Chase M. W., Jr., Davies C. A., Downey J. R., Jr., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N.: *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd Ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 (Suppl. No. 1) 1–1856 (1985).
 27. Hurst J. E., Jr., Harrison B. K.: *Chem. Eng. Commun.* 112, 21 (1992).
 28. Golam Mostafa A. T. M., Eakman J. M., Montoya M. M., Yarbo S. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 343 (1996).
 29. Cordfunke E. H. P., Konings R. J. M. (Eds.): *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products*. Elsevier, Amsterdam 1990.
 30. Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, Weinheim 1993.
 31. Taylor J. R., Dinsdale A. T., Hillert M., Selleby M.: *CALPHAD* 16, 173 (1992).
 32. Cordfunke E. H. P., van der Laan R. R., van Miltenburg J. C.: *J. Phys. Chem. Solids* 55, 77 (1994).
 33. Risold D., Hallstedt B., Gauckler L. J., Lukas H. L., Fries S. G.: *J. Phase Equilib.* 16, 223 (1995).
 34. Taylor J. R., Dinsdale A. T.: *CALPHAD* 14, 71 (1990).
 35. Hallstedt B., Risold D., Gauckler L. J.: *J. Phase Equilib.* 15, 483 (1994).
 36. Cordfunke E. H. P., Westrum E. F., Jr.: *J. Phys. Chem. Solids* 53, 361 (1992).
 37. Huntelaar M. E., Booij A. S., Cordfunke E. H. P., van der Laan R. R., van Genderen A. C. G., van Miltenburg J. C.: *J. Chem. Thermodyn.* 32, 465 (2000).
 38. Takai S., Akishige Y., Kawaji H., Atake T., Sawaguchi E.: *J. Chem. Thermodyn.* 26, 1259 (1994).
 39. Grønvold F., Stølen S., Tolmach P., Westrum E. F., Jr.: *J. Chem. Thermodyn.* 25, 1089 (1993).
 40. Shapiro J. L., Woodfield B. F., Stevens R., Boerio-Goates J., Wilson M. L.: *J. Chem. Thermodyn.* 31, 725 (1999).
 41. Gavrichev K. S., Gorbunov V. E., Golushina L. N., Nikiforova G. E., Totrova G. A., Shaplygin I. S.: *Zh. Fiz. Khim.* 67, 1731 (1993).
 42. Tojo T., Atake T., Mori T., Yamamura H.: *J. Chem. Thermodyn.* 31, 831 (1999).
 43. Westrum E. F., Jr., Carlson H. G., Grønvold F., Kjekshus A.: *J. Chem. Phys.* 35, 1670 (1961).
- J. Leitner^a, P. Chuchvalec^b, and D. Sedmidubský^c** (^aDepartment of Solid-State Engineering, ^bDepartment of Physical Chemistry, ^cDepartment of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): **Estimation of Heat Capacities of Binary Oxides in the Solid State**
- Empirical contribution methods are described that can be used for estimation of heat capacities of binary oxides in the solid state, and reliability of the data obtained in equilibrium calculations for oxide systems is assessed. On the basis of a comparison of estimated and experimental data for 111 binary oxides of 67 elements, it can be stated that the method proposed by Mostafa is the most appropriate for the estimation of molar heat capacity of solid oxides at 298 K ($C_{pm}^0(298.15)$) at present. The method is quite general and sufficiently accurate (the mean error for a set of 92 oxides is 4.27 %). However, its use for prediction of temperature dependence of $C_{pm}^0(T)$ is problematical: its course shows a maximum and a pronounced decrease in heat capacity with increasing temperature in many cases. In calculating thermodynamic functions of solid oxides at elevated temperatures, the error in the estimated C_{pm}^0 manifests in the entropy value whereas in the Gibbs energy value, where the enthalpic and entropic terms partly compensate, it virtually does not appear. Using the estimation methods, the hitherto unmeasured values of $C_{pm}^0(298.15)$ were obtained for the oxides In₂O, NdO, SmO, YbO, PdO₂, PtO₂ a RhO₂.