

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ СОБСТВЕННЫХ ШПИНЕЛЕЙ Me_3O_4

А.Г. Рябухин, М.А. Стенников

Предложена математическая модель расчета температурной зависимости молярных теплоемкостей собственных шпинелей Me_3O_4 .

Теплоемкость – важнейшая термодинамическая характеристика. В работах [1, 2] предложена математическая модель для определения стандартных теплоемкостей нестехиометрических соединений. Эта модель основана на надежно проверенной методике расчета интегральной величины (обычно экспериментально измеренной), исходя из дифференциальных значений компонентов системы. Модель основана на представлении, что для всех параллельно протекающих процессов (встречные процессы также являются параллельными) справедлива аддитивность обратных величин. Этот подход подтвержден в работах [1–4]. В работе [5] эта модель успешно использована для расчета температурных зависимостей теплоемкостей оксидов железа. Использованный в этих работах подход можно распространить и на соединения с более сложной структурой, в частности, на шпинели.

Собственные шпинели существуют в двух формах: нормальная $\text{Me}^{2+} [\text{Me}_2^{3+} \text{O}_4]$ и обращенная $\text{Me}^{3+} [\text{Me}^{2+} \text{Me}^{3+} \text{O}_4]$. Различное пространственное расположение разнозарядных ионов металла ведет к необходимости учета величины структурной постоянной [6]. При специфической температуре происходят обращения шпинелей. В этом случае скачкообразно изменяются параметры решеток без изменения кристаллической структуры. Однако, изменение пространственного расположения разнозарядных ионов приводит к изменению структурных постоянных.

Моноксиды марганца и кобальта кристаллизуются в структуре NaCl, сесквиоксиды – в структуре Mn_2O_3 , а шпинели – в структуре MgAl_2O_4 . В рассматриваемом температурном интервале это нормальные шпинели. Структурная постоянная k в этом случае составляет

$$\left(\frac{8}{3\sqrt{3}}\right)^2 \cdot \sqrt{3} = 4,10560.$$

Основным уравнением для расчета C_p нормальных собственных шпинелей валового состава Me_3O_4 является

$$\frac{1}{\frac{1}{3}C_p(\text{Me}_3\text{O}_4)} = \frac{1}{\frac{1}{2}C_p(\text{Me}_2\text{O}_3)} - \frac{4/3 - 3/2}{C_p(\text{Me}) + \frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + \frac{1}{2}kC_p(\text{Me}_2\text{O}_3)}. \quad (1)$$

В литературе [7] имеются надежные данные по теплоемкостям марганца и его оксидов, достаточные для проведения проверки предлагаемой модели:

$$C_p(\text{Mn}) = 26,996 + 4,219 \frac{T}{1000} - 1,743 \frac{10^5}{T^2}; \quad (2)$$

$$C_p(\text{Mn}_2\text{O}_3) = 103,140 + 35,085 \frac{T}{1000} - 13,523 \frac{10^5}{T^2}; \quad (3)$$

$$C_p(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 149,720 + 50,786 \frac{T}{1000} - 19,646 \frac{10^5}{T^2}. \quad (4)$$

Результаты расчета по ур. (1) с использованием температурных зависимостей теплоемкости (2) и (4) приведены в табл. 1. В верхних строках приведены значения, определенные экспериментально, в нижних – полученные теоретически.

Однако в справочной литературе отсутствуют данные по температурной зависимости теплоемкости C_p сесквиоксида кобальта Co_2O_3 , поэтому представляет интерес нахождение ее аналитического выражения.

Таблица 1
Молярные теплоемкости собственной шпинели марганца при различных температурах [7–11]

Вещество	C_p							
	T, K							
	298	400	500	600	700	800	900	1000
O_2	29,378±0,008	30,108	31,093	32,093	32,986	33,739	34,363	34,880
Mn	26,293±0,209	27,594	28,408	29,043	29,594	30,099	30,578	31,041
Mn_2O_3	98,388±0,419	108,722	115,273	120,435	124,940	129,095	133,047	136,873
Mn_3O_4	142,770±0,139	157,756	167,255	174,734	181,261	187,279	193,002	198,541
	142,820	157,711	167,253	174,727	181,249	187,264	192,984	198,521

Исходными величинами для проведения расчета являются [7]:

$$C_p(Co) = 20,255 + 18,003 \frac{T}{1000}; \quad (5)$$

$$C_p(Co_3O_4) = 150,274 + 71,511 \frac{T}{1000} - 23,949 \frac{10^5}{T^2}. \quad (6)$$

Известно, что температурный предел устойчивости Co_2O_3 составляет $T=718K$, при более высоких температурах он разлагается с образованием Co_3O_4 и O_2 . Это условие накладывает ограничение на температурный интервал применимости ур. (1).

Решение ур. (1) относительно $\frac{1}{2}C_p(Me_2O_3)$ дает квадратное уравнение. Для упрощения расчета введем обозначения: $C_p(Me) = z$, $\frac{1}{2}C_p(O_2) = v$, $\frac{1}{3}C_p(Me_3O_4) = y$, $\frac{1}{2}C_p(Me_2O_3) = x$. Корнем этого квадратного уравнения является

$$x = -\left\{ \frac{1}{2k} \left[z + v - \left(k + \frac{1}{6} \right) y \right] \right\} + \sqrt{\left\{ \frac{1}{2k} \left[z + v - \left(k + \frac{1}{6} \right) y \right] \right\}^2 + \frac{1}{k} (z + v) y}. \quad (7)$$

Результаты расчетов по ур.(7) с использованием температурных зависимостей (5) и(6) приведены в табл. 2.

Результаты расчетов $C_p(Co_2O_3)$ по ур.(7) позволяют предложить полином температурной зависимости

$$C_p(Co_2O_3) = 103,706 + 49,238 \frac{T}{1000} - 16,606 \frac{10^5}{T^2}. \quad (8)$$

Расчеты $C_p(Co_2O_3)$ по ур.(8) приведены в последней строке табл. 2.

Таблица 2
Молярные теплоемкости сесквиоксида кобальта при различных температурах [7–11]

Вещество	C_p					
	T, K					
	298	400	500	600	700	718
$\frac{1}{2}O_2$	14,689	15,054	15,5465	16,0465	16,493	16,561
Co	25,623±0,084	27,456	29,257	31,057	32,857	33,181
Co_2O_3	144,654±0,419	163,910	176,450	186,528	195,444	196,973
Co_2O_3 ур.(7)	99,730±0,419					
	99,707	113,028	121,689	128,637	134,784	135,838
Co_2O_3 ур.(8)	99,706	113,022	121,683	128,636	134,784	135,838

Заключение

1. Математическая модель расчета температурной зависимости теплоемкости собственных шпинелей проверена на оксиде марганца. Наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментально определенных величин. Это позволяет использовать разработанную методику для расчета температурной зависимости теплоемкости других соединений.

2. Предсказана температурная зависимость теплоемкости сесквиоксида кобальта Co_2O_3 (предложен полином расчета).

Литература

1. Рябухин А. Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 4 (21). – С. 38–42.
2. Рябухин А. Г. Расчет молярных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических бинарных соединений (бертоллидов) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 4. – №8 (24). – С.134–141.
3. Рябухин А. Г., Стенников М. А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов Ti, Zr и Hf // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 4 (21). – С.43–46.
4. Рябухин А. Г., Стенников М. А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов V, Nb и Ta // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 1 (22). С.87–90.
5. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Температурная зависимость молярной теплоемкости оксидов железа // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2003. – Вып. 3. – №2 (18). – С. 28–29.
6. Рябухин А.Г. Нормальные и обращенные шпинели // Тр. XI Международной конф. «Современные проблемы электрометаллургии стали». – Челябинск: ЮУрГУ. – С.55–58.
7. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов/ Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1965. – 240 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ Под редакцией В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Т.1. – кн.2. – 326 с.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ Под редакцией В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. – Т.4. – кн.2. – 559 с.
10. Термические константы веществ/ Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ, 1972. – Вып. VI. – Ч.1. – 369 с.
11. Термические константы веществ/ Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ, 1974. – Вып. VII. – Ч.2. – 343 с.

Поступила в редакцию 27 июня 2004 г.