

УДК 536.75

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ТРИАДЫ МАРГАНЦА (Mn, Tc и Re)

А.Г. Рябухин, М.А. Стенников
e-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 27 марта 2004 г.

В технике все чаще находят широкое применение металлы триады марганца (Mn, Tc и Re), а также их оксиды. Однако в литературе имеются ограниченные сведения о термодинамических свойствах стехиометрических оксидов этих металлов, данные же по свойствам их нестехиометрических оксидов крайне бедны. Поэтому представляет интерес определение их термодинамических свойств, в частности теплоемкости, путем теоретического расчета.

Наибольшее практическое значение имеет марганец. Целый класс легированных сталей называется марганцовистые. Многочисленные сплавы включают марганец как компонент, придающий им специфические свойства. Технеций и его соединения имеют сугубо теоретическое значение. Рений — типичный рассеянный элемент, не образующий самостоятельных скоплений. Марганец довольно распространен (0,1 % в земной коре), преимущественно в форме различных оксидов.

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. Иными словами, это линейная комбинация обратных величин, то есть гиперболическая взаимосвязь. Это подтверждено в работах [1—4].

Марганец, технеций и рений находятся в VIIB группе Периодической системы и являются полными электронными аналогами (d^5s^2). Эти металлы в стандартных условиях кристаллизуются в ГПУ структуре (Mg), а их низшие оксиды MeO — в ГЦК структуре (NaCl). Me_3O_4 и Me_2O_3 имеют кубическую структуру типа шпинели и Mn_2O_3 соответственно, MeO_2 — ромбическую типа MnO_2 . Их высшие оксиды Me_2O_7 кристаллизуются в ромбической структуре.

Каждой простой кристаллической структуре свойственна индивидуальная геометрическая характеристика — структурная постоянная, сложным образованиям — производная (комбинация) частных констант [1—4]. В этом случае для первой области твердых растворов $Me—O$ обобщенная структурная постоянная, являясь комбинацией констант для структур ОЦК и ГЦК,

составляет $k = \frac{3\sqrt{3}}{8}\sqrt{2} = 0,918559$.

В этой области твердых растворов кристаллообразователем является металл, следовательно, уравнение для теплоемкости принимает вид:

$$\frac{1}{C_p(MeO_x)} = \frac{1}{C_p(Me)} - \frac{x}{C_p(Me) + \frac{1}{2}C_p(O_2) + kC_p(Me)}. \quad (1)$$

После подстановки числовых значений в (1) находим уравнения для теплоемкостей оксидов в первой области твердых растворов (о.т.р.):

$$\frac{1}{C_p(\text{MnO}_x)} = 0,038033 - 0,015353x, \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{TcO}_x)} = 0,038516 - 0,015504x, \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{ReO}_x)} = 0,039610 - 0,015842x. \quad (4)$$

Во второй области твердых растворов в качестве кристаллообразователя (репера) можно выбрать любой устойчивый оксид. Уравнение для теплоемкости в этой области имеет вид:

$$\frac{1}{C_p(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{MeO}_{x_{\text{реп}}})} - \frac{x - x_{\text{реп}}}{C_p(\text{MeO}_{x_{\text{реп}}}) + C_p(\text{O}_2) + k_1 C_p(\text{MeO}_{x_{\text{реп}}})}. \quad (5)$$

При выборе в качестве репера MeO_2 величина постоянной k_1 для твердых растворов во второй области является комбинацией постоянных для ромбической и ГПУ структур и составляет $\frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{3}{2} \sqrt{2} = 3,26599$.

После подстановки числовых значений в (5) получим уравнения для расчета теплоемкостей во второй области твердых растворов:

$$\frac{1}{C_p(\text{MnO}_x)} = 0,026136 - 0,003839x, \quad (6)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{TcO}_x)} = 0,026941 - 0,003947x, \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{ReO}_x)} = 0,024692 - 0,003643x. \quad (8)$$

При выборе в качестве репера $\text{MeO}_{3,5}$ величина постоянной k_1 составит $3 \frac{3\sqrt{3}}{8} = 1,94856$ и уравнения для расчета теплоемкости во второй области твердых растворов примут вид:

$$\frac{1}{C_p(\text{MnO}_x)} = 0,026134 - 0,003839x, \quad (9)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{TcO}_x)} = 0,026934 - 0,003941x, \quad (10)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{ReO}_x)} = 0,024766 - 0,003641x. \quad (11)$$

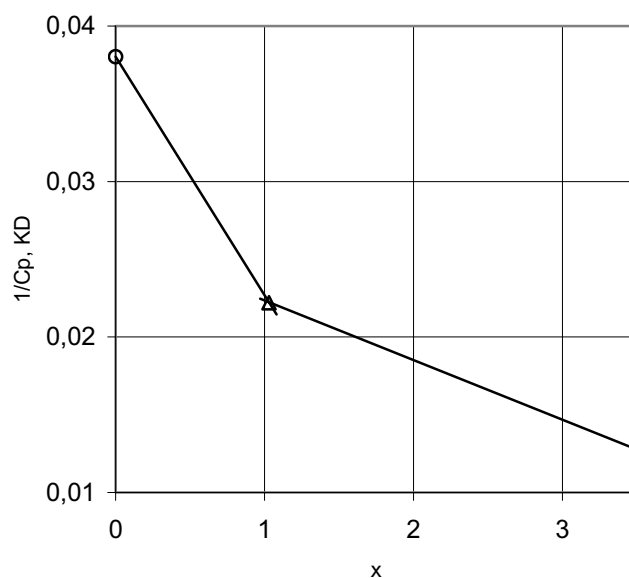
Совместное решение уравнений (2) и (6), (3) и (7), (4) и (8) или (2) и (9), (3) и (10), (4) и (11) позволяет определить составы оксидов, соответствующих границам областей твердых растворов, а уравнения (2)—(4) и (6)—(11) — величины теплоемкостей этих оксидов. Координаты точек равновесия $x(1-2)$ составляют: Mn — 1,031; Tc — 1,002; Re — 1,220.

Результаты расчетов приведены в таблице. Первой строкой приведены значения, определенные экспериментально [5—8], второй и третьей — рассчитанные теоретически по ур. (2)—(4) для первой о.т.р., для второй о.т.р. — по ур. (9)—(11) и (6)—(8). На рисунке результаты расчетов

по уравнениям (2) и (6) для системы Mn—O представлены графически. Для систем Tc—O и Re—O они имеют аналогичный вид.

Теплоемкости оксидов Mn, Tc и Re (Дж/моль·К)

	Me	MeO	MeO _{1,333}	MeO _{1,5}	MeO ₂	MeO ₃	MeO _{3,5}	MeO _{x(1-2)}
Mn	26,293 ± ± 0,209	44,129 ± ± 0,209 44,092	47,59 ± ± 0,139 47,448 47,579	49,194 ± ± 0,419 48,934 49,074	54,177 ± ± 0,209 54,007 54,177	68,134 68,404	78,384 ± ± 0,209 78,385 78,743	45,029
Tc	25,963 ± ± 0,209	43,455	46,127 46,129	47,568 47,572	52,502 ± ± 0,209 52,488 52,502	66,177 66,225	76,095 ± ± 0,209 76,101 76,182	43,502
Re	25,246 ± ± 0,209	42,073	50,222 50,416	51,801 52,009	57,450 ± ± 0,209 57,195 57,451	72,135 ± ± 0,419 72,239 72,658	83,171 ± ± 0,105 83,177 83,741	49,293



Зависимость стандартной Келджи (обратной величины стандартной молярной теплоемкости) от состава оксида, отнесенной к одному молю марганца

Заключение

1. Математическая модель расчета теплоемкости проверена на оксидах марганца, технеция и рения. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных величин.
2. Получены уравнения для расчета теплоемкостей нестехиометрических оксидов в первой и второй областях твердых растворов.
3. Определены составы оксидов, соответствующих границам областей твердых растворов на диаграмме C_p^0 — x и найдены их теплоемкости.
4. Использование модели позволило предсказать неизвестные величины стандартных теплоемкостей в системах Mn, Tc, Re — кислород.

Список литературы

1. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений // Изв. Челябинского науч. центра, 2003. Вып. 4. С. 37—41.
2. Рябухин А.Г. Расчет молярных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических бинарных соединений (бертоллидов) // Вестник ЮУрГУ. В печати.
3. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов Ti, Zr и Hf // Изв. Челябинского науч. центра, 2003. Вып. 4. С. 42—46.
4. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов V, Nb и Ta // Изв. Челябинского науч. центра, 2001. Вып. 1. С. 87—90.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1, кн. 2. 326 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т. 4, кн. 2. 559 с.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1972. Вып. VI, ч. 1. 369 с.
8. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1974. Вып. VII, ч. 2. 343 с.