

## РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ СОБСТВЕННЫХ ШПИНЕЛЕЙ $\text{Me}_3\text{O}_4$

А.Г. Рябухин, М.А. Стенников

Предложена математическая модель расчета температурной зависимости молярных теплоемкостей собственных шпинелей  $\text{Me}_3\text{O}_4$ .

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  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , а шпинели – в структуре  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . 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  $\text{Me}_3\text{O}_4$  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  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , поэтому представляет интерес нахождение ее аналитического выражения.

### 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  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (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.: Металлургия, 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.*