

Зиновик Е.В. (Кировоградский НТУ), **Приседский В.В.** (ДонНТУ),
Зиновик М. А. (Кировоградский НТУ)

ПОСТРОЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ СОСТАВ $\frac{3}{4}$ СВОЙСТВО ИЗ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ГИББСА ИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ШПИНЕЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

На примере твёрдых растворов со структурой шпинели в системах Li-Mn-Fe-O, Mn-Ti-Fe-O показана корректность и перспективность термодинамического подхода в получении диаграмм состав-свойство. Предложена последовательность операций при пользовании таким методом. Установлено, что причиной разбиения области растворов на участки с простой концентрационной зависимостью свойств является протекание характерных только для каждого из них энергетически выгодных ионных превращений и образование соответствующих им химических соединений.

Диаграммы состав–свойство необходимы при разработке новых материалов различного назначения. Экспериментальное определение их связано с большой трудоемкостью, поэтому актуальны теоретические методы [1–7]. Однако им присущи недостатки, ограничивающие их прогнозирующую возможность: необходим значительный объем экспериментальных данных, не вскрывается причина проявления свойств одних химических соединений в свойствах твердых растворов одного концентрационного участка, а других — другого. Кроме того, они опираются на валентность металлов, надежное определение которой в шпинельной структуре представляет проблему [8,9].

Цель настоящей работы — подтверждение корректности предложенного нами [10] термодинамического подхода, свободного от указанных недостатков, и более полное его физико-химическое обоснование.

В работах [1–5] показано, что области твердых растворов со структурой шпинели, имея в общем сложные концентрационные зависимости свойств, могут быть разбиты на участки, в пределах которых такие зависимости имеют простой характер. Они, как правило, близки к рассчитанным по правилу аддитивности, исходя из свойств (структурно не чувствительных) химических соединений, расположенных в углах концентрационных участков. Проблема получения зависимости состав–свойство сводится к нахождению таких участков растворов и образующих их соединений. Она решалась через определение валентности металлов, которая для шпинельных оксидов численно совпадает со степенью окисления, и сравнение экспериментальных значений свойств с рассчитанными по правилу аддитивности для различных комбинаций соединений. Реальными компонентами растворов определенного участка являются те соединения, комбинация которых дает лучшее согласие этих значений.

Найдем, на примере шпинельных твердых растворов в системах Li-Mn-Fe-O, Mg-Ti-Fe-O, химические соединения и упомянутые участки более простым путем — термодинамическим расчетом. Они исследованы в [3–6,

11–13], поэтому могут служить моделью для сравнения результатов и оценки корректности предлагаемого подхода.

В табл. 1 представлены известные [14–17] типы моношпинелей, которые образуются при простейших комбинациях валентностей и природы металлов.

Таблица 1. Типы, оксидный состав моношпинелей и простейшие комбинации валентностей металлов в них

№ п.п.	Сочетание валентностей металлов	Тип шпинели	Оксидный состав шпинели	Пример
1	1–3	$M_{0,5}^+ M_{2,5}^{3+} O_4^{2-}$	$1/4M_2^+ O \cdot 5/4M_2^{3+} O_3$	$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ $1/4Li_2O \cdot 5/4Fe_2O_3$
2	1–4	$M_{4/3}^+ M_{5/3}^{4+} O_4^{2-}$	$2/3M_2^+ O \cdot 5/3M^{4+} O_2$	$Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ $2/3Li_2O \cdot 5/3MnO_2$
3	1–6	$M_2^+ M^{6+} O_4^{2-}$	$M_2^+ O \cdot M^{6+} O_3$	Li_2MoO_4 $Li_2O \cdot MoO_3$
4	2–3	$M^{2+} M_2^{3+} O_4^{2-}$	$M^{2+} O \cdot M_2^{3+} O_3$	$MnFe_2O_4$ $MnO \cdot Fe_2O_3$
5	2–4	$M_2^{2+} M^{4+} O_4^{2-}$	$2M^{2+} O \cdot M^{4+} O_2$	Mg_2TiO_4 $2MgO \cdot TiO_2$
6	2–5	$M_{7/3}^{2+} M_{2/3}^{5+} O_4^{2-}$	$7/3M^{2+} O \cdot 1/3M_2^{5+} O_5$	$Zn_{7/3}V_{2/3}O_4$ $7/3ZnO \cdot 1/3V_2O_5$
7	1–2–5	$M^+ M^{2+} M^{5+} O_4^{2-}$	$1/2M_2^+ O \cdot M^{2+} O \cdot$ $1/2M_2^{5+} O_5$	$LiZnVO_4$ $1/2Li_2O \cdot ZnO \cdot 1/2V_2O_5$
8	0–3	$\square_{1/3}^0 M_{8/3}^{3+} O_4^{2-}$	$1/3\square^0 \cdot 4/3M_2^{3+} O_3$	$\square_{1/3}Fe_{8/3}O_4$ $1/3\square \cdot 4/3Fe_2O_3$

Примечание: \square — катионная вакансия.

Их нельзя разложить на составляющие шпинельные оксиды, а лишь на оксиды других структур, поэтому согласно [3,18] их следует считать химическими соединениями. Шпинели с более сложными сочетаниями валентностей и природы металлов образуются при взаимном растворении моношпинелей, то есть характерны для твердых растворов (полишпинелей).

Состав оксидов со структурой шпинели выражают общей формулой



где M — металлы разной валентности. Количественные сочетания их определяются электронейтральностью оксида. Для дефектного оксида в M_3 входят и катионные вакансии. В основании рис. 1 расположена область растворов, которая ограничена оксидами со структурой шпинели: Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$. Они являются химическими соединениями по определению [3,18]: их свойства (включая структуру) нельзя непрерывно перевести в свойства образующих их оксидов (FeO , Fe_2O_3 , MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Li_2O). Сложнее доказать образование химических соединений внутри систем оксидов со структурой

шпинели, поэтому одни и те же составы в одних случаях считают химическими соединениями, а в других — твердыми растворами [17,19–21]. На рис.1 такими системами являются: Fe_3O_4 - Mn_3O_4 , Mn_3O_4 - $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$, $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ - $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ и $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ - Fe_3O_4 .

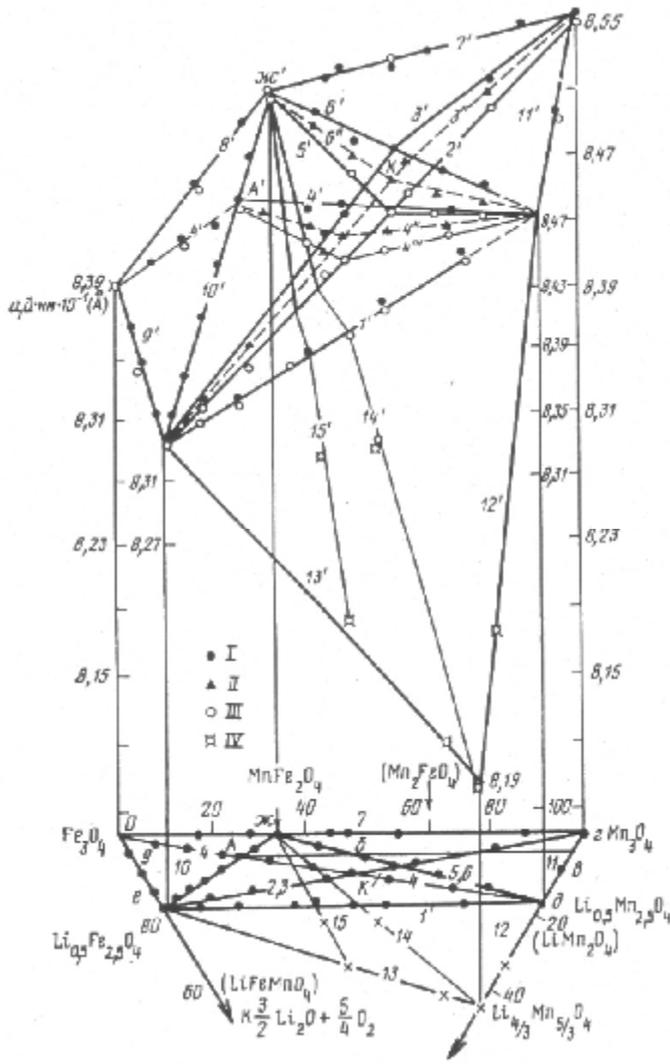
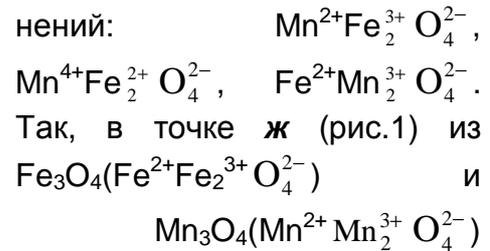
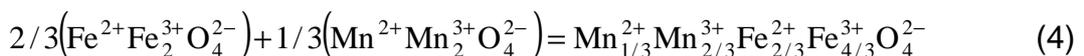
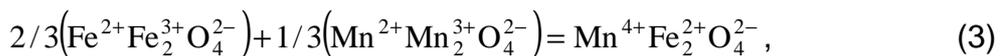
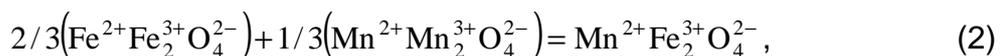


Рис.1. Концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки в области шпинельных твердых растворов системы Li-Mn-Fe-O. I — закалка в воде от высокотемпературной границы гомогенности твердых растворов. II — гомогенные образцы после закалки от промежуточных температур и III — после медленного охлаждения. IV — данные [17,19–21].

Как показано в [3], химическим соединением в ряду твердых растворов со структурой шпинели является состав, в котором сочетание ионов металлов принципиально отличается от получаемого сложением по правилу аддитивности катионного состава шпинельных компонентов, на которые можно разложить этот состав в пределах бинарных систем. С учетом этого, а также возможных валентных состояний железа, марганца, формулы (1), электронейтральности и валентных комбинаций металлов в моношпинелях (табл. 1), можно предположить образование в системе Fe_3O_4 — Mn_3O_4 химических соединений:

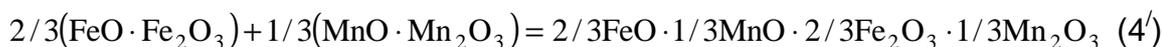
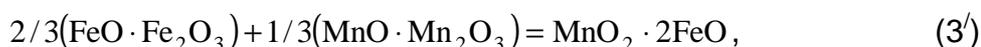


[2,22] возможно образование соединения $Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ или $Mn^{4+}Fe_2^{2+}O_4^{2-}$, или твердого раствора (ионный состав суммируется) соответственно по реакциям [2,3,5,22]:



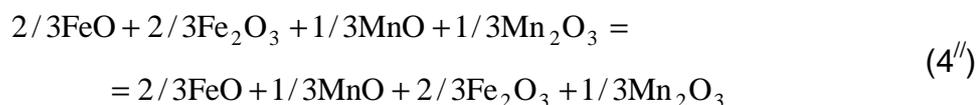
Сравнение изменений энергии Гиббса ΔG_T^0 позволило бы установить, какой оксид образуется. Однако, в действительности протекает одна реакция и поэтому найденное значение ΔG_T^0 из экспериментальных данных может быть отнесено к одному из этих трёх уравнений опять-таки только через определение ионного состава образующегося оксида. Это, а также то обстоятельство, что имеющиеся в литературе термодинамические данные по шпинельным оксидам ничтожны по сравнению с огромным объёмом их твёрдых растворов, побудили нас к поиску такого теоретического подхода, который позволял бы решать подобные задачи, основываясь лишь на справочных термодинамических данных простых оксидов металлов других структур.

Выразим члены уравнений (2)–(4) через простые оксиды (табл. 1 и [14,23]):



Видно, что уравнения (4), (4') описывают процесс образования шпинели как смешение оксидов без изменения ионного (оксидного) состава, а уравнения (2), (2'), (3), (3') — с изменением. Частичные изменения ионного состава, возможные за счет отклонений от стехиометрии и различных неравновесных процессов, одинаково присущи для всех трёх реакций и составляют малую относительную долю, поэтому в работе не учитываются.

Предположим, что общая для всех трех реакций составляющая — смешение оксидов — равноценна, поэтому опустим ее путем записи членов уравнений в виде свободных оксидов:



и будем сравнивать реакции по второй составляющей — изменению ионного состава — через ΔG_T^0 реакций (2'')–(4''). Так как взаимодействуют одни и те же оксиды в одинаковом количестве, представляется очевидным, что такое предположение не далеко от истины. Энергию Гиббса находили по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (5)$$

Изменения энтальпии и энтропии вычисляли соответственно по уравнениям:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}}, \quad (6)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i \cdot S_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum (n_i \cdot S_{i,298}^0)_{\text{нач}}, \quad (7)$$

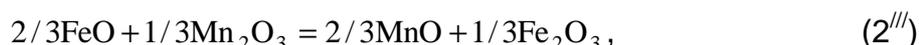
где n_i , $\Delta H_{i,298}^0$, $S_{i,298}^0$ — соответственно стехиометрические коэффициенты, стандартные энтальпии образования и энтропии начальных и конечных веществ реакций (2'')–(4''), T — температура, К.

Результаты расчета представлены в табл. 2. Из неё следует, что знак ΔG_T^0 (направление процесса) в пределах применяемых при синтезе шпинельных оксидов температур (до 1800 К [5,19]) определяется знаком ΔH_{298}^0 .

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса реакций ионных превращений при образовании шпинельных оксидов в количестве 1 моль

№ уравнения реакции	Выражение (значение) ΔG_T^0 , КДж/моль.
2''	$\Delta G_T^0 = -35 + 0,007 T$
3''	$\Delta G_T^0 = 122 - 0,018 T$
4''	$\Delta G_T^0 = 0$
8'	$\Delta G_T^0 = 35 - 0,007 T$
9'	$\Delta G_T^0 = 0$
10	$\Delta G_T^0 = -31,7 + 0,0026 T$
11'	$\Delta G_T^0 = 0$
12'	$\Delta G_T^0 = 0$
13'	$\Delta G_T^0 = -37,53 + 0,008 T$
15'	$\Delta G_T^0 = -60,08 + 0,010 T$
17'	$\Delta G_T^0 = -31,93 + 0,0026 T$
19'	$\Delta G_T^0 = 0$
20'	$\Delta G_T^0 = 0$

Использовали данные [24]. Так, например, уравнение (2'') после сокращений и суммирования одинаковых оксидов имеет вид



а:

$$\Delta H_{298}^0 = -\left(\frac{2}{3} \cdot 385,1 + \frac{1}{3} \cdot 822,2\right) + \left(\frac{2}{3} \cdot 264,9 + \frac{1}{3} \cdot 957,7\right) = -35 \text{ кДж},$$

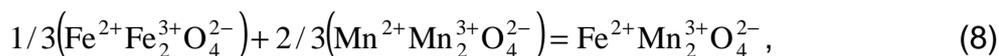
$$\Delta S_{298}^0 = \left(\frac{2}{3} \cdot 0,062 + \frac{1}{3} \cdot 0,087\right) - \left(\frac{2}{3} \cdot 0,061 + \frac{1}{3} \cdot 0,110\right) = -0,007 \text{ кДж/град.},$$

$$\Delta G_T^0 = -35 + 0,007T.$$

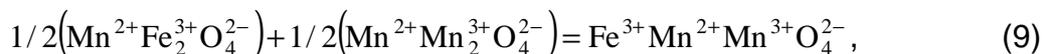
Аналогичный расчет для уравнения (3'') дает выражение $\Delta G_T^0 = 122 - 0,018T$, а для уравнения (4'') $\Delta G_T^0 = 0$. Эти данные свидетельствуют о невозможности протекания окислительно–восстановительной реакции (3'') с ионным превращением $2/3\text{Mn}^{3+} + 1/3\text{Mn}^{2+} + 4/3\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 4/3\text{Fe}^{2+}$ и об отсутствии ионных (оксидных) превращений в (4''). Последнее хорошо видно и из уравнений (4), (4'): в случае образования твердого раствора ионы (оксиды) аддитивно суммируются. Кроме того, из полученных данных однозначно

следует, что протекает ($\Delta G_T^0 < 0$) окислительно-восстановительная реакция (2'') с ионным превращением $2/3\text{Fe}^{2+} + 2/3\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2/3\text{Mn}^{2+} + 2/3\text{Fe}^{3+}$ (уравнение (2''')), приводящим к образованию химического соединения $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ (уравнение (2)). Это согласуется с заключением в [2–5,22], сделанным на основании экспериментальных данных по ионному составу.

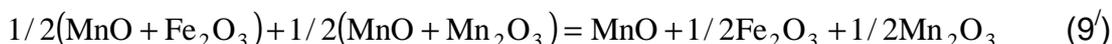
Составу же FeMn_2O_4 отвечает не химическое соединение, предположительно образующееся по уравнению



а твёрдый раствор — по уравнению



так как вычисленные ΔG_T^0 для соответствующих им уравнений без учёта смешения оксидов:



имеют значения соответственно больше нуля и равные нулю (табл. 2). Для ясности здесь и далее сокращение и суммирование одинаковых оксидов не проводится.

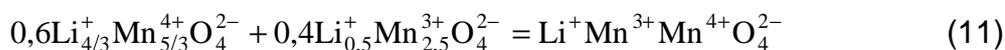
Внутри системы $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ возможно образование только одного соединения — $\text{Li}_{0,5}^+\text{Mn}_{2,5}^{3+}\text{O}_4^{2-}$. Найденное выражение ΔG_T^0 (табл.2) для реакции



полученной аналогично (2'')–(4''), подтверждает это ($\Delta G_T < 0$). Соединение образуется вследствие ионного превращения по схеме



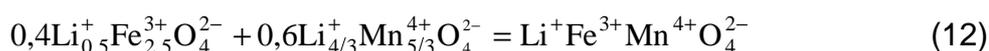
Состав же LiMn_2O_4 не является химическим соединением, как считалось в [19–21], а твёрдым раствором, образующимся по уравнению



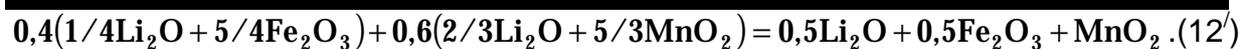
Это следует из табл.1, формулы (1) и значения $\Delta G_T^0 = 0$ для уравнения



В системе $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4 - \text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ образование других (кроме крайних) химических соединений не представляется возможным. Состав LiFeMnO_4 , считавшийся в [19–21] химическим соединением, в действительности является твёрдым раствором соединений:



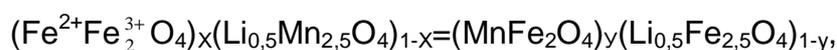
Об этом свидетельствует вычисленное значение $\Delta G_T^0 = 0$ для уравнения, составленного из уравнения (12):



В системе $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ химических соединений не образуется, так как невозможно составить моношпинель, подобную представленным в табл.1, которая отличалась бы по валентному сочетанию металлов от $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, Fe_3O_4 и их твердых растворов.

Соединениям MnFe_2O_4 и $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$ соответствуют экстремальные точки на зависимостях свойств от состава (рис.1, ж¹, д¹, [5]), что обусловлено сменой соединений Fe_3O_4 на Mn_3O_4 (ионов Fe^{2+} на Mn^{3+}) и Mn_3O_4 на $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ (ионов Mn^{2+} на Mn^{4+}) соответственно. Причиной образования этих соединений являются энергетически выгодные ионные превращения. В остальных системах существуют только твердые растворы, что согласуется с линейным характером концентрационных зависимостей свойств (рис.1, [5]) и с выводами в [2,3,5].

Для нахождения участков растворов с аддитивной зависимостью свойств от состава в соответствии с [5] соединим на рис.1 между собой все химические соединения прямыми линиями и определим среди них те, на которых происходит смена химических соединений (ионного состава) и которые разбивают область растворов на такие участки. Очевидно, что выбор необходимо делать в точках пересечения. Рассмотрим точку **А** (рис.1). В ней пересекаются линии, которым отвечают бинарные системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$ и $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Поскольку т.А одновременно принадлежит обеим системам, то ее состав можно описать уравнением



где $x = y = 5/7$, или в виде несмешивающихся оксидов:



и



Найденное выражение ΔG_T^0 (табл.2) свидетельствует о том, что реакция, соответствующая уравнению (13'), протекает слева направо ($\Delta G_T < 0$) и состав в точке **А** представляет собой твердый раствор, но не в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$ со сложной концентрационной зависимостью свойств, а в $\text{-MnFe}_2\text{O}_4\text{-Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ — с линейной (рис.1, [5]). В основе этого лежит ионное превращение по схеме



Аналогично состав в точке **Р** можно выразить через пересекающиеся системы уравнениями:



где $x = 10/13$, $y = 5/13$, и



Значение $\Delta G_T^0 < 0$ и для этого уравнения (табл.2), а также линейная зависимость свойств от состава (рис.1, [5]) говорят об образовании на линии **е-ж** твердых растворов MnFe_2O_4 с $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Формирование этих химических

соединений, как компонентов растворов, является следствием ионного превращения (14) и по схеме

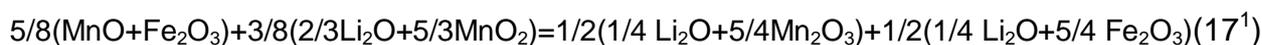


В результате на этой линии происходит смена соединений и катионного состава, обуславливающая появление экстремальных точек на концентрационных зависимостях свойств, в частности, точки **A**¹ в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$ (рис.1, [5]). При движении в направлении к Fe_3O_4 от линии **е-ж** это соединение оказывается в избытке и раствор становится трехкомпонентным: MnFe_2O_4 , $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, Fe_3O_4 . Следовательно, эта линия отсекает от концентрационной области треугольник, в пределах которого шпинельными компонентами, определяющими свойства твердых растворов, являются химические соединения, расположенные в его вершинах. Это подтверждается данными рис.1 и [5], где показано согласие экспериментальных значений параметра решетки **a**, точки Кюри **T_к** и магнитного момента **n** с рассчитанными по правилу аддитивности с учетом свойств этих соединений.

Точка **m** (рис.1) принадлежит системам $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4\text{-Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$, следовательно, ее состав можно записать уравнениями:



где $x = 5/8$; $y = 1/2$, и



Выражение ΔG_T^0 для уравнения (17¹), представленное в табл.2 ($\Delta G_T^0 < 0$), свидетельствует о термодинамической обоснованности образования химических соединений $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ в твердых растворах и ионного превращения по схеме

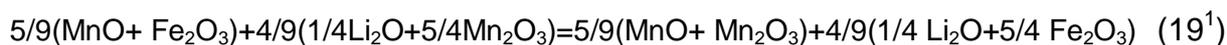


Этот вывод коррелирует с линейной концентрационной зависимостью свойств на линии **е-д** и сложной — на линии **ж-с** (рис.1, [5]). Последняя является следствием смены соединений на линии **е-д**. Она отсекает от области растворов треугольник $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4\text{-Li}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4\text{-Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ составов, значения **n**, **a**, **T_к** которых согласуются с вычисленными по аддитивному закону, исходя из свойств соединений, расположенных в его углах (рис.1, [5]).

Анализировать раствор в точке пересечения линий **е-д** и **о-с** не имеет смысла, поскольку соединение Fe_3O_4 существует только до линии **е-ж**. По этой же причине в оставшемся четырехугольнике растворов **е-ж-г-д** с точки зрения поставленной задачи представляет интерес только состав в точке **К**. Его, подобно тому, как было сделано для составов в точках **A**, **P**, **m**, можно выразить уравнениями:



где $x = y = 5/9$, и



Вычисленное для уравнения (19¹) $\Delta G_T^0=0$ свидетельствует об отсутствии ионного превращения и о том, что уравнения (19), (19¹) описывают равновесие. Тогда компонентами твердого раствора в точке **К**, а следовательно растворов всего четырехугольника, являются все четыре соединения, расположенные в его углах. Поэтому свойства растворов могут быть рассчитаны по правилу аддитивности, исходя из свойств этих соединений. Из рис.1 видно согласие рассчитанных таким путем концентрационных зависимостей **а** (пунктир) с экспериментальными (точки) для состояния, соответствующего константе равновесия (19) $K_p=1$. Такой же результат получен и для **T_к** и **n** в работе [5]. Кроме того, в [3,5] показано, что изменение температуры приводит к крайним состояниям: $K_p=0$ и ∞ (на рис.1 им соответствуют зависимости 3¹, 4¹, 5¹ и 3¹¹¹, 4¹¹¹, 5¹¹¹). Четырехугольник составов разбивается на треугольники $MnFe_2O_4-Li_{0,5}Mn_{2,5}O_4-Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, $MnFe_2O_4-Li_{0,5}Mn_{2,5}O_4-Mn_3O_4$ ($K_p=0$) и $MnFe_2O_4-Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4-Mn_3O_4$, $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4-Mn_3O_4-Li_{0,5}Mn_{2,5}O_4$ ($K_p=\infty$), свойства которых также описываются правилом аддитивности, исходя из свойств соединений, расположенных в их углах.

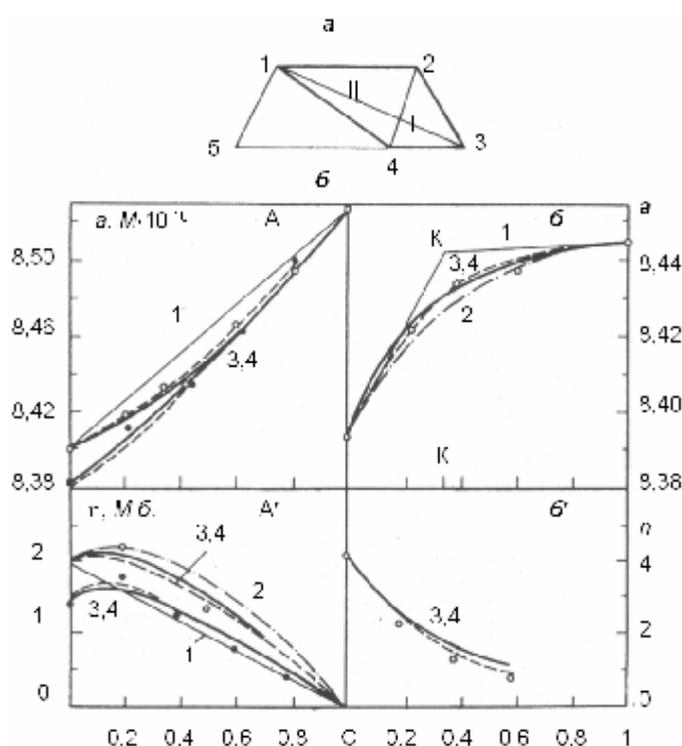


Рис.2. **а** — область шпинельных твердых растворов в системе Mg–Ti–Fe–O. 1 — Mg_2TiO_4 , 2 — Fe_2TiO_4 , 3 — Fe_3O_4 , 4 — $MgFe_2O_4$, 5 — $MgO+0,5O_2$; **б** — зависимость параметра решетки **а** и магнитного момента **n** от состава твердых растворов: **А** — $(Fe_2TiO_4)_c (MgFe_2O_4)_{1-c}$; **Б** — $(Mg_2TiO_4)_c (Fe_3O_4)_{1-c}$. Точки — эксперимент [6,11–13] (о — закалка; ● — медленное охлаждение). 1 — расчет [6,11–13] по методу триангуляции; 2, 3 — расчет [3] при $K_p=1$ (штрих-пунктир) и с использованием методики [3,5] (пунктир) соответственно; 4 — расчет [7].

выражается уравнением

$$x(FeFe_2O_4)+(1-x)(Mg_2TiO_4)=y(Fe_2TiO_4)+(1-y)(MgFe_2O_4), \quad (20)$$

где $x=2/3$, $y=1/3$, и уравнением

Область твердых растворов со структурой шпинели в системе Mg–Ti–Fe–O и концентрационные зависимости **а** и **n** представлены соответственно на рис.2а и 2б. Видно, что они имеют сложный характер и не могут с удовлетворительной точностью быть вычисленными (рис.2б, [3,7]) при помощи метода триангуляции [6, 11–13]. Найдем их предложенным методом.

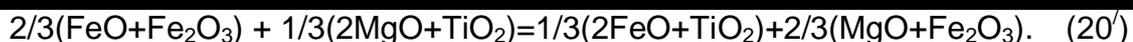
По определению [3,18], данным табл.1 и возможным валентным комбинациям металлов в системе образуются соединения со структурой шпинели:

$$Fe^{2+}Fe^{3+}O_4^{2-},$$

$$Fe_2^{2+}Ti^{4+}O_4^{2-}, \quad Mg^{2+}Fe^{3+}O_4^{2-},$$

$$Mg_2^{2+}Ti^{4+}O_4^{2-}.$$

Пересечение бинарных систем происходит только в точке **К** (рис.2а), состав которой



Вычисленное значение $\Delta G_T^0=0$ доказывает отсутствие ионного превращения и наличие равновесия. Следовательно, точке **K** отвечает твердый раствор, компонентами которого являются все четыре соединения. Поэтому зависимости **n**, **a** от состава могут быть вычислены, как и в [3], по правилу аддитивности с учетом **n**, **a** этих соединений и методики в [3,5] (рис. 2б). Отсюда вытекает термодинамическая необоснованность метода триангуляции.

Номенклатура химических соединений и участки с аддитивной концентрационной зависимостью свойств, полученные термодинамическим методом, и в этой системе совпадают с таковыми в [3], согласуются с [7] и с экспериментальными данными. Но в отличие от [3,7] он ограничивается справочными данными, не требует сложных математических расчетов, имеет термодинамическую обоснованность и хорошую прогнозирующую возможность.

Причиной формирования указанных участков является стремление системы к минимуму свободной энергии за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений, приводящих к образованию соответствующих химических соединений. Компонентами, определяющими свойства твердых растворов данного участка, являются те соединения, сочетание которых позволяет системе достичь наиболее устойчивого состояния.

Результаты работы позволяют определить следующую последовательность операций при получении зависимости состав-свойство графическим методом с учётом предложенного подхода:

- 1) нанести на концентрационном треугольнике все теоретически возможные в данной системе химические соединения со структурой шпинели;
- 2) записать уравнения реакций ионных превращений при образовании соединений внутри бинарных шпинельных систем и рассчитать для них ΔG_T^0 ;
- 3) используя значения ΔG_T^0 и определение, однозначно установить химические соединения и соединить их между собой прямыми линиями;
- 4) рассчитать ΔG_T^0 реакций ионных превращений при образовании шпинелей в точках пересечения бинарных систем, найти линии смены химических соединений и определенные ими участки составов;
- 5) рассчитать по правилу аддитивности свойства твердых растворов этих участков, исходя из свойств соединений (в основном они известны), расположенных в их углах. Для четырехугольников составов такой расчет следует проводить с учетом методики, описанной в работе [5].

Литература

1. **Зиновик М.А.** // Дис. ... доктора хим. наук. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1985.
2. **Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И.** // Докл. АН СССР, 1982. — Т. 263. — № 4. — С. 885–889.
3. **Зиновик М.А.** // Журн. неорган. химии, 1988. — Т. 33. — № 5. — С. 1272–1276.
4. **Зиновик М.А.** // Журн. неорган. химии, 1990. — Т. 35. — № 6. — С. 1546–1552.
5. **Зиновик М.А.** // Журн. неорган. химии, 1984. — Т. 29. — № 7. — С. 1811–1817.
6. **Щепеткин А.А.** Дис....доктора хим. наук. Свердловск: Изд. Уральского политехнического института, 1973.
7. **Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетилев В.Б.** Расчет и прогнозирование свойств оксидов. — М.: Наука, 1983. — 288 с.
8. **Schacher S.C., Hundley I.L., Block F.F.** // Metallurg. Trans., 1970. — № 1. — P. 2561–2564.
9. **Зиновик М.А.** // Журн. неорган. химии, 1981. — Т. 26. — № 8. — С. 1990–1994.
10. **Зиновик Е.В.** / 2-я Междунар. научно-техн. конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии», Днепропетровск, 2005. — С. 12.

11. Щепеткин А.А., Двинин В.П., Захаров Р.Г., Чуфаров Г.И. // Изв. АН СССР Неорганические материалы, 1970. — Т. 6. — № 8. — С. 1470–1474.
12. Щепеткин А.А., Двинин В.П., Чуфаров Г.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971. — Т. 7. — № 2. — С. 275–279.
13. Щепеткин А.А., Двинин В.П., Чуфаров Г.И. // Кристаллография, 1971. — Т. 16. — Вып.3. — С. 527–530.
14. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. — М.: Мир, 1976. — 650 с.
15. Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. — М.: Metallurgia, 1970. — 400 с.
16. Жураковский Е.А., Киричок П.П. Электронные состояния в ферромагнетиках. — К.: Наукова думка, 1985. — 280 с.
17. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. — М.: Metallurgia, 1968. — 210 с.
18. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1963 (Т. 1); 1966 (Т. 2). — 760 с.
19. Горбанов Р.Ф., Орлов Г.Н., Захаров Р.Г. и др. // Докл. АН СССР. Сер. Химия, 1978. — Вып.242. — № 6. — С. 1347–1350.
20. Baltzer P.K., White I.G. // I. Appl. Phys., 1958. — V. 29. — P. 445–448.
21. Wickham D.G., Grodt W.I. // Phys. Chem. Solids., 1958. — V.7. — P. 351–354.
22. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 200 с.
23. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии, 1991. — Т. 36. — № 12. — С. 3005–3014.
24. Барон Н.М., Пономарёва А.М., Равдель А.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. — Л.: Химия, 1983. — 230 с.

Ó Зиновик Е.В., Приседский В.В., Зиновик М. А., 2006

УДК 541.11+546.46+546.72

Зиновик Е.В. (Кировоградский НТУ), **Приседский В.В.** (ДонНТУ)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ CuFe_2O_4 - MnFe_2O_4 - Fe_3O_4

Определены зависимости равновесного давления кислорода от состава шпинельной фазы при диссоциации твёрдых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,5; 0,8$). Методом непосредственной обработки эксперимента проведён термодинамический анализ реакций диссоциации. Вычислены термодинамические активности, парциальные и интегральные энергии смешения компонентов в квазибинарных твёрдых растворах со структурой шпинели при 1270 К.

Медномарганцевые оксиды со структурой шпинели применяются при синтезе материалов для радиоэлектронной техники и в металлургии [1,2]. Их исследованию посвящен ряд работ [3,4]. Однако изучены они недостаточно, в частности, относительно термодинамических свойств. Поэтому в работе [5] нами исследованы фазовые равновесия при восстановлении твёрдых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, а настоящая работа посвящена термодинамическому анализу реакций их диссоциации при 1270 К.

Использовали метод непосредственной обработки эксперимента с применением уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулиса и закона действующих масс [6]. Твёрдые растворы представлялись в виде квазибинарных [7–9].

Кристаллохимические превращения на первом этапе ($0 < m \leq 0,5x$) восстановления твёрдых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) описываются уравнением [5]: