

УДК 54 – 165

ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ Ni-Mn-Fe-O

М. А. Зиновик, Е. В. Зиновик

Проведен термодинамический анализ реакций, протекающих при образовании шпинельных оксидов, содержащих металлы с переменной валентностью. Показано, что при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением протекающей при этом реакции оксидных (ионных) превращений; энергия смешения не изменяет установленное таким путем направление процесса. Полученные результаты составляют основу физико-химического обоснования термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

Ключевые слова: термодинамический анализ, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, реакция образования шпинели, реакция оксидных (ионных) превращений, смешение оксидов, прогнозирование свойств шпинелей, химическое соединение, твердые растворы.

Введение

Уникальная способность шпинелей – формировать свою структуру при различной природе металлов и неметаллов и их валентной комбинации – обеспечивает практически неограниченный изоморфизм [1] и их многообразие по химическому составу и свойствам. Если при этом учесть возможность синтеза гомогенных материалов, содержащих от двух химических элементов до нескольких десятков [2], то становится очевидной способность шпинелей удовлетворить запросы многих областей техники.

Особо важное значение для материаловедения имеют шпинели, содержащие металлы с переменной валентностью. Их синтез сопровождается изменением степени окисления металлов и гетеровалентным изоморфным замещением катионов. Это придает шпинелям свойство саморегуляции в отношении фазовой однородности и стехиометрии состава, благодаря которому возможно синтезировать однофазные материалы с требуемой нестехиометрией и в условиях неконтролируемых отклонений от заданного состава, неизбежных в производстве [3, 4]. Высокая гомогенность таких шпинелей позволяет использовать их в качестве функциональных материалов для изготовления элементов радиоэлектронной техники [5-15]. Более широкому их применению препятствует недостаточная изученность по причине отмеченного многообразия шпинелей и возрастания трудоемкости экспериментальных исследований по мере усложнения состава. Поэтому актуальны теоретические и полуэмпирические методы прогнозирования свойств шпинелей, получения зависимостей состав-свойство, исходя из минимального количества исходных данных [16]. Для решения проблемы нами разработан термодинамический метод, который опробован на ряде систем и дал положительные результаты [17, 18]. Метод заключается в установлении термодинамическим расчетом участков твердых растворов с аддитивными структурно малочувствительными свойствами, в которых компонентами, определяющими свойства, являются соединения, расположенные в их вершинах. Причиной формирования таких участков является самопроизвольное движение системы к устойчивому состоянию за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений с образованием реальных компонентов раствора – химических соединений. Поэтому критерием образования соединений и указанных участков растворов является уменьшение энергии Гиббса протекающих при этом реакций ионных (оксидных) превращений $\Delta G_T^o (u.n.)$ [17, 18].

При прогнозировании зависимостей состав-свойство с помощью этого метода исходят из направления протекания реакции ионных превращений, которое устанавливается по знаку $\Delta G_T^o (u.n.)$ без учета энергии смешения $\Delta G_T^o (см.)$ [17, 19]. Очевидно, что такое допущение можно считать обоснованным, если при температуре синтеза направление протекания реакции ионных превращений совпадает с направлением протекания реакции образования шпинельного раствора (оксида) $\Delta G_T^o (обр.)$.

Исходя из изложенного, целью работы являлось определение количественных соотношений между энергиями Гиббса реакций, протекающих при синтезе шпинельных оксидов, и установление влияния энергии смешения на направление реакции образования шпинелей.

Объектом исследования служили оксиды со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O.

Результаты и их обсуждение

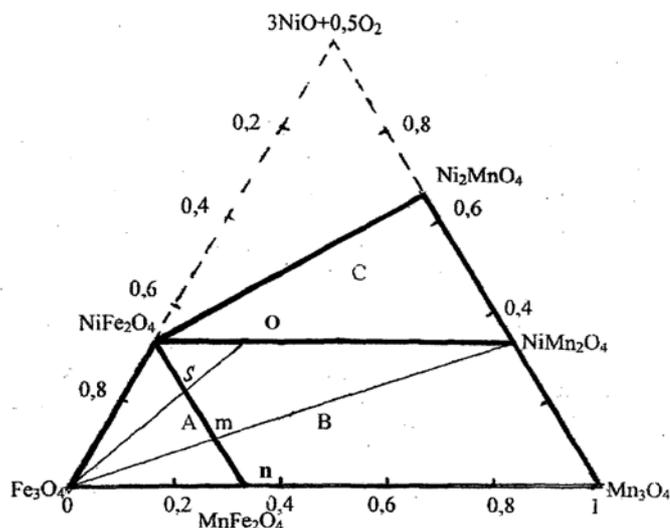
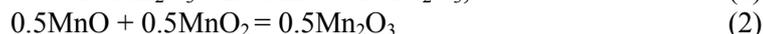
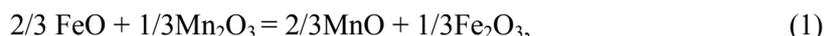


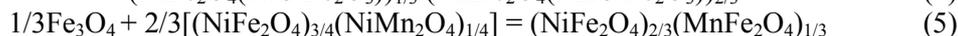
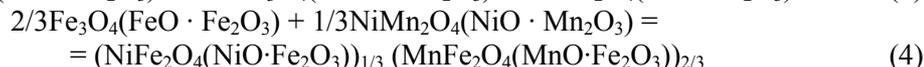
Рис. 1. Область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O.

На рис. 1 представлена область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O. В работе [19] показано, что она разбивается на три участка растворов, ограниченных на рис.1 сплошными жирными линиями (треугольники А, С и четырехугольник В), с аддитивными свойствами. При переходе из одного участка в другой изменяются катионный состав раствора и обусловленный им характер концентрационной зависимости свойств [17-19]. Это имеет место потому, что в твердых растворах бинарных систем NiFe_2O_4 – MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 – NiMn_2O_4 (рис.1), разделяющих указанные участки, происходят оксидные (ионные) превращения, описываемые соответственно уравнениями:



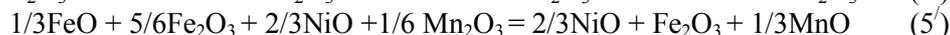
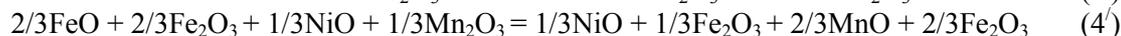
Оба процесса протекают слева направо [19]. Уравнению (1) отвечает ионное превращение $2/3 \text{Fe}^{2+} + 2/3 \text{Mn}^{3+} \rightarrow 2/3 \text{Mn}^{2+} + 2/3 \text{Fe}^{3+}$, а (2) – $0.5 \text{Mn}^{2+} + 0.5 \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$.

Уравнения (1), (2) отражают характер оксидных и ионных изменений в любой точке указанных систем. Покажем это на примере системы NiFe_2O_4 – MnFe_2O_4 . Так, процессы образования шпинельных оксидов составов в точках n, m, s (рис.1) можно выразить соответственно уравнениями:

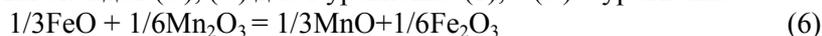


В квадратных скобках записан состав в т. о (рис.1).

Если не учитывать смешение оксидов и образование шпинелей как в [17-19], то уравнения (3) – (5) можно соответственно записать через простейшие свободные оксиды так:



После сокращения одинаковых оксидов (3'), (4') дают уравнение (1), а (5') – уравнение



Уравнение (6) – это сокращенное на 2 уравнение (1), поэтому они идентичны.

Реакция (1) показывает долю оксидов (ионов), которая претерпевает превращение при образовании шпинели в количестве 1 моль в точках n,m, а реакция (6) – в точке s. Остальная часть оксидов (сокращенная) смешивается и участвует в образовании шпинелей без указанных превращений.

Уравнение (2) получено из уравнения



Реакция (7) отражает получение соединения NiMn_2O_4 , (рис.1) аналогично реакции (3), описывающей образование соединения MnFe_2O_4 .

Таким образом, уравнения (1), (2) отражают характер оксидных (ионных) превращений в шпинельных твердых растворах системы Ni-Mn-Fe-O. Поэтому энергетику оксидных (ионных) превращений будем оценивать термодинамическим анализом реакций (1), (2), а энергетику образования шпинельных растворов – реакции (3)*. Последняя реакция учитывает все виды процессов, которые протекают при синтезе шпинели MnFe_2O_4 . Тогда неучтенную при определении направления реакции часть энергии (назовем ее энергией смешения) можно найти по разности между энергиями Гиббса реакции образования MnFe_2O_4 (3) и реакции оксидных (ионных) превращений (1)

$$\Delta G_T^o (\text{см.}) = \Delta G_T^o (\text{обр.}) - \Delta G_T^o (\text{и.п.}) \quad (8)$$

Изменения энергии Гиббса реакций определяли по уравнению [20]

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \cdot \Delta S_T^o \quad (9)$$

Изменения энтальпии ΔH_{298}^o , ΔH_T^o и энтропии ΔS_{298}^o , ΔS_T^o вычисляли по уравнениям [20]:

$$\Delta H_{298}^o = \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^o)_{\text{кон}} - \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^o)_{\text{нач}}, \quad (10)$$

$$\Delta S_{298}^o = \sum (n_i \cdot S_{i,298}^o)_{\text{кон}} - \sum (n_i \cdot S_{i,298}^o)_{\text{нач}}, \quad (11)$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \sum [n_i (H_T^o - H_{298}^o)_i]_{\text{кон}} - \sum [n_i (H_T^o - H_{298}^o)_i]_{\text{нач}}, \quad (12)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \sum [n_i (S_T^o - S_{298}^o)_i]_{\text{кон}} - \sum [n_i (S_T^o - S_{298}^o)_i]_{\text{нач}} \quad (13)$$

В тех случаях, когда высокотемпературные составляющие отсутствовали, использовали приближенное уравнение [20]

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o \quad (14)$$

Необходимые для расчетов справочные данные брали из литературных источников [21-23].

На рис. 2 представлены результаты расчетов энергий Гиббса реакции образования MnFe_2O_4 (3), реакции происходящих при этом оксидных (ионных) превращений (1) и процесса смешения оксидов (8) в интервале 298 – 1700 К, а на рис. 3 – энергии Гиббса реакции ионных превращений (2) в интервале 298 -1400 К. Поскольку справочные данные ограничены температурами, которые ниже температур синтеза образцов MnFe_2O_4 и NiMn_2O_4 (1520 и 1085 К соответственно), значения энергии Гиббса при температурах синтеза были найдены экстраполяцией данных, вычисленных по уравнению (9). При этом для реакции (1) экстраполировали линейную зависимость в интервале 1050 – 1350 К, а для (3) – в интервале 800 – 1000 К. Аномальные изменения температурных зависимостей $\Delta G_T^o (\text{обр.})$ в интервале 500 – 700 К и $\Delta G_T^o (\text{и.п.})$ в интервале 850 – 1000К обусловлены соответственно магнитным разупорядочением MnFe_2O_4 [23] и фазовым переходом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [21].

Данные рис. 2, 3 показывают, что значения $\Delta G_T^o (\text{и.п.})$, найденные для температур синтеза шпинелей точным расчетом по уравнению [9], отличаются от величин, вычисленных по приближенному уравнению (14), для реакции (1) на 13.6%, а (2) – на 1.07 %.

Значительно большее отклонение приближенных значений от точных в расчетах $\Delta G_T^o (\text{и.п.})$ реакции (1) объясняется неучетом при расчете по уравнению (14) теплоты полиморфного превращения Fe_2O_3 . Однако и в этом случае разница составляет малую величину, поэтому прибли-

* Для реакции (7) $\Delta G_T^o (\text{обр.})$ не рассчитана по причине отсутствия термодинамических данных для Ni_2MnO_4

жение $\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_T^o$ является достаточным для расчетов энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений при температурах синтеза шпинелей и выводов о направлении их протекания. В случае необходимости можно провести точный расчет по уравнению (9), так как в таких реакциях участвуют только простые оксиды, для которых, как правило, имеются высокотемпературные термодинамические справочные данные. Это – одно из преимуществ термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

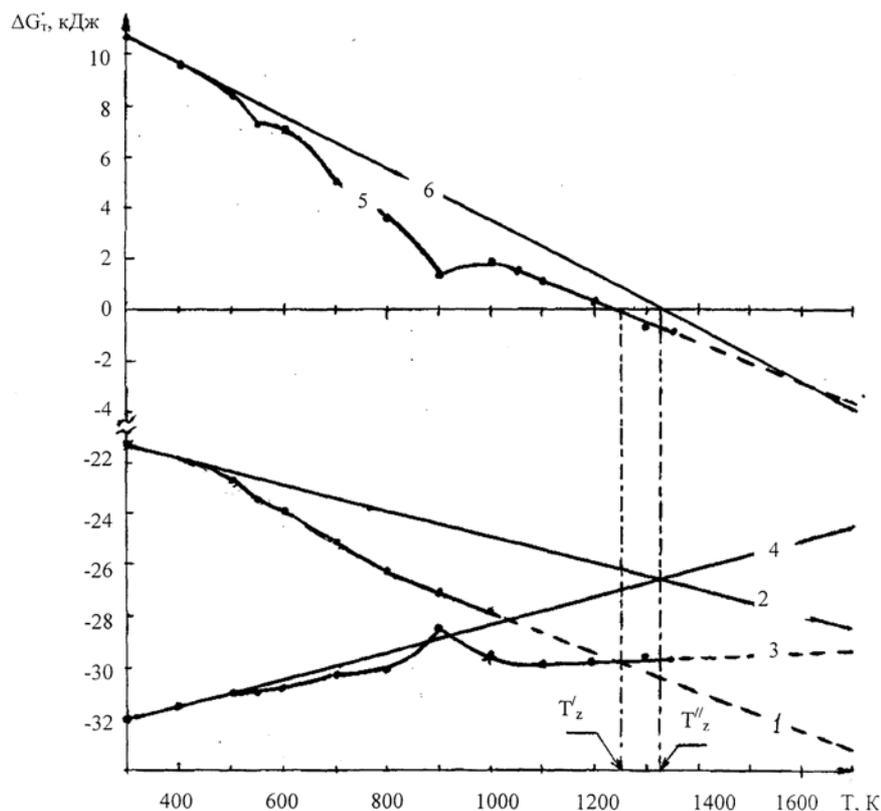


Рис. 2. Температурные зависимости энергий Гиббса: ΔG_T^o (обр.) реакции образования шпинели $2/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{MnFe}_2\text{O}_4$ (1, 2), ΔG_T^o (и.п.) реакции ионных превращений $2/3\text{FeO} + 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2/3\text{MnO} + 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (3, 4) и процесса смешения ΔG_T^o (см.) = ΔG_T^o (обр.) - ΔG_T^o (и.п.) (5, 6). 1, 3, 5 – точный расчет по ур. (9); 2, 4, 6 – приближенный расчет по ур. (14). Пунктирные линии – экстраполяция. $T_{\text{синтеза}} = 1520$ К.

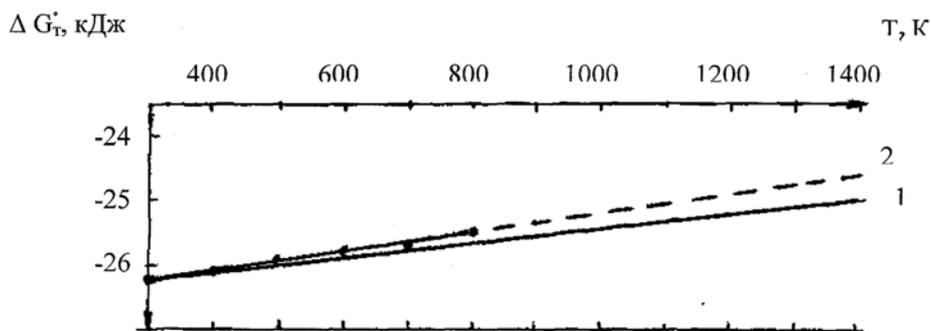


Рис. 3. Температурная зависимость энергии Гиббса ΔG_T^o (и.п.) реакции $0.5\text{MnO} + 0.5\text{MnO}_2 = 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$. 1 – приближенный расчет по ур. (14), 2 – точный расчет по ур. (9). Пунктир – экстраполяция. $T_{\text{синтеза}} = 1085$ К.

Важно, что температурная зависимость ΔG_T^o (и.п.) для обеих реакций не слишком значительна: ΔG_T^o (и.п.) реакции (1) возрастает от комнатной до температуры синтеза лишь на 2.5 кДж/моль (7.8%), а для реакции (2) – на 1.2 кДж/моль (4.6%). Это подтверждает доминирующую роль энтальпийной составляющей энергии Гиббса ионных превращений. Отсюда следует, что о направлении протекания ионных превращений в шпинельных оксидах в первом приближении можно судить по величине изменения энтальпии в этих процессах.

Температурная зависимость ΔG_T^o (обр.) реакции образования шпинели MnFe_2O_4 (3), рассчитанная по уравнению (9), показана линией 1, а по приближенному уравнению (14) – линией 2 (рис. 2). Изменение ΔG_T^o (обр.) при повышении температуры от 298 до 1520 К (линия 1) составляет 48.6%.

При температуре синтеза величина ΔG_T^o (обр.), соответствующая уравнению (14), отличается от значения ΔG_T^o (обр.), рассчитанного по точному уравнению (9), на 20 %. Примечательно, что, несмотря на такое большое различие ΔG_T^o (обр.) значения энергии смешения ΔG_T^o (см.), найденные по разностям величин ΔG_T^o (обр.)– ΔG_T^o (и.п.), рассчитанных для температуры синтеза по приближенному и точному уравнениям, практически совпадают (рис.2, линии 5, 6). Это обстоятельство позволяет находить достаточно достоверные значения ΔG_T^o (см.) по ΔG_T^o (обр.) и ΔG_T^o (и.п.), определенным по приближенному уравнению (14).

Кроме того, из рис. 2 видно, что точка (температура) T_Z^* является весьма характерной, так как она расположена ниже температуры синтеза шпинели и в ней ΔG_T^o (и.п.) = ΔG_T^o (обр.), а ΔG_T^o (см.) = 0. В области этой точки ΔG_T^o (см.) меняет знак. Выше температуры T_Z ΔG_T^o (см.) становится отрицательной и содействует протеканию процесса образования шпинели. При температуре синтеза ΔG_T^o (обр.) и ΔG_T^o (и.п.) имеют одинаковый знак и указывают на одно и то же направление протекания соответствующих им процессов.

В связи с отсутствием справочных данных для Ni_2MnO_4 о направлении процесса образования соединения NiMn_2O_4 при температуре синтеза можно судить с учетом установленных закономерностей при термодинамическом анализе реакций (1) и (3) по ΔG_T^o (и.п.) реакции (2) (рис.3). Поскольку ΔG_T^o (и.п.) реакции (2) имеет слабую температурную зависимость и значительную отрицательную величину за пределами температуры синтеза (рис.3), а точка T_Z , при которой ΔG_T^o (обр.) = ΔG_T^o (и.п.), располагается ниже ее (рис.2), то можно считать, что при температуре синтеза ΔG_T^o (обр.) и ΔG_T^o (и.п.) имеют отрицательные величины, указывающие на одно и то же направление процесса.

Таким образом, при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением протекающей при этом реакции оксидных (ионных) превращений; энергия смешения не изменяет установленного таким путем направления процесса.

Литература

1. Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. – М.: Наука, 1983. – 288с.
2. Чуфаров Г.И., Мень А.М., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 399 с.
3. Зиновик М.А. О воспроизводимости свойств ферритов при изготовлении // Вопросы радиоэлектроники. Серия: электронная вычислительная техника (технология и производство ЭВМ). – 1975, вып.10. – С.85 – 87.

* Температура (точка) T_Z присуща только твердым растворам, содержащим металлы с переменной валентностью; впервые обнаружена Зиновиком М.А. [24].

4. Зиновик М.А. Физико-химические основы целенаправленного получения оксидов со структурой шпинели с заданными свойствами // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т.36, вып. 12. – С.3005 – 3014.
5. Глотов В.Г. Ферритовые сердечники для запоминающих устройств ЭВМ. – М.: Энергия, 1977. – 136 с.
6. Зиновик М.А. Физико-химический анализ многокомпонентных оксидов со структурой шпинели, содержащих катионы с переменной валентностью: дис. ...доктора хим. наук: спец. 02.00.04 – физическая химия. – Свердловск, 1985. – 451с.
7. Зиновик М.А., Киселев В.Н., Липатов П.В., Щербина П.Л. // Авт. свид. 756494 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1980, № 30.
8. Зиновик М.А., Киселев В.Н., Липатов П.В., Третьяков Ю.Д. // Авт. свид. 989593 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1983, № 2.
9. Зиновик М.А., Липатов П.В., Щербина П.Л. // Авт. свид. 866585 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1981, № 35.
10. Зиновик М.А., Липатов П.В., Щербина П.Л. // Авт. свид. 945912 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1982 № 27.
11. Липатов П.В., Кузнецов А.А., Зиновик М.А., Ланде М.П. // Авт. свид. 1073807. Ферритовый материал с прямоугольной петлей гистерезиса. – Опублик. в Б.И., 1984, № 6.
12. Зиновик М.А. // Авт. свид. 1633466 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1991, № 9.
13. Зиновик М.А., Зиновик Е.В. Влияние условий термической обработки на структуру и функциональные свойства ферритовых элементов электроавтоматики // Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 24, Ч.1.– Кіровоград: КНТУ, 2011. – С. 284-290.
14. Зиновик М.А., Зиновик Е.В. О форме петли магнитного гистерезиса тороидальных ферритовых элементов // Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 25, Ч.1.– Кіровоград: КНТУ, 2012. – С. 91-98.
15. Зиновик М.А., Зиновик Е.В. Влияние низкотемпературного отжига на структуру и свойства ферритов системы Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O // Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 25, Ч.1.– Кіровоград: КНТУ, 2012. – С. 112-116.
16. Легасов В.А. Материаловедческие задачи современной химии // Журн. неорган. химии.– 1986. – Т.31, № 11, С.2732 – 2738.
17. Зиновик Е.В. Термодинамический подход к получению диаграмм состав-свойство для твердых растворов со структурой шпинели системы Li-Mn-Fe-O // Укр. хим. журнал.– 2006. – Т.72, №12. – С.81 – 87.
18. Зиновік М.А., Стеценко О.С., Зиновік О.В. та ін. Розробка методології цілеспрямованого одержання оксидних матеріалів із заданими властивостями і простою відтворюваною технологією // Звіт про держбюджетну НДР, № держреєстрації 0106U000982. – Кіровоградський національний технічний університет, 2007. – 137с.
19. Зиновик Е.В. Синтез, восстановление, кристаллохимия шпинельных оксидов систем М-Мn-Fe-O, М-Cu-Fe-O и метод прогнозирования их свойств: дис. ... кандидата хим. наук: спец. 02.00.01 – неорганическая химия. – Кіровоград, 2009. -144с.
20. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1969. – 640 с.
21. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 240с.
22. Глушко В.П. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти выпусках. – М.: АН СССР, ВИНТИ, 1972 (Вып. VI) и 1974 (Вып. VII).
23. Резницкий Л.А. Теплоемкость, теплосодержание и энтропия $MnFe_2O_4$ от 298 до 1000 К // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1974. – Т.10, № 3. – С. 477 – 479.
24. Зиновик М.А. Оценка степени влияния энергий ионных превращений и смешения на направление протекания реакций образования шпинельных оксидов // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії.: тези доп. – Харків, 2011. – С.243.

References

1. Vorob'ev YU.P., Men' A.N., Fetisov V.B. Raschet i prognozirovanie svoystv oksidov. - М.: Nauka, 1983. - 288s.

2. CHufarov G.I., Men' A.M., Bflkirev V.F. i dr. Termodinamika processov vosstanovleniya okislov metallov. - M.: Metallurgiya, 1970. - 399s.
3. Zinovik M.A. O vosproizvodimosti svoystv ferritov prri izgotovlenii // Voprosy' radioe`lektroniki. Seriya: e`lektronnaya vy`chislitel'naya tehnika (tehnologiya i proizvodstvo E`VM). - 1975, vy'p.10. - S. 85-87.
4. Zinovik M.A. Fiziko-himicheskie osnovy' celenapravlenного polucheniya oksidov so strukturoy shpineli s zadanny'mi svoystvami // Journ. neorgan. himii. - 1991. - T.36, vy'p.12. - S.3005-3014.
5. Glotov V.G. Ferritovy'e serdechniki dlya zapominayusch'ih ustroystv E`VM.-M.: E`nergiya, 1977.-136s.
6. Zinovik M.A. Fiziko-himicheskiy analiz mnogokomponentny'h oksidov so strukturoy shpineli, sodержasch'ih kationy' s peremennoy valentnost'yu: dis. ... doktora him. nauk: spec. 02.00.04 - fizicheskaya himiya. - Sverdlovsk, 1985. - 451s.
7. Zinovik M.A., Kiselev V.N., Lipatov P.V., SCH'erbina P.L. // Avt. svid. 756494 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1980, №30.
8. Zinovik M.A., Kiselev V.N., Lipatov P.V., Tret'yakov YU.D. // Avt. svid. 989593 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1983, №2.
9. Zinovik M.A., Lipatov P.V., Sch'erbina P.L. // Avt. svid. 866585 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1981, №35.
10. Zinovik M.A., Lipatov P.V., SCH'erbina P.L. // Avt. svid. 945912 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1982 №27.
11. Lipatov P.V., Kuznecov A.A., Zinovik M.A., Lande M.P. // Avt. svid. 1073807. Ferritovy'y material s pryamougol'noy petley gisterezisa. - Opublik. v B.I., 1984, №6.
12. Zinovik M.A. // Avt. svid. 1633466 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1991, №9.
13. Zinovik M.A., Zinovik E.V. Vliyanie usloviy termicheskoy obrabotki na strukturu i funkcion-al'ny'e svoystva ferritovy'h e`lementov e`lektroavtomatiki // Zbi'rnik naukovih prac' KNTU. Tehni'ka v si'l's'kogospodars'komu virobnictvi', galuzeve mashinobuduvannya, avtomatizaci'ya; vip. 24, CH.1.- Ki'rovograd: KNTU, 2011. - S. 284-290.
14. Zinovik M.A., Zinovik E.V. O forme petli magnitnogo gisterezisa toroidal'ny'h ferritovy'h e`lementov // Zbi'rnik naukovih prac' KNTU. Tehni'ka v si'l's'kogospodars'komu virobnictvi', galuzeve mashinobuduvannya, avtomatizaci'ya; vip. 25, CH.1.- Ki'rovograd: KNTU, 2012. - S. 91-98.
15. Zinovik M.A., Zinovik E.V. Vliyanie nizkotemperaturnogo otjiga na strukturu i svoystva ferritov sistemy' Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O // Zbi'rnik naukovih prac' KNTU. Tehni'ka v si'l's'kogospodars'komu virobnictvi', galuzeve mashinobuduvannya, avtomatizaci'ya; vip. 25, CH.1.- Ki'rovograd: KNTU, 2012. - S. 112-116.
16. Legasov V.A. Materialovedcheskie zadachi sovremennoy himii // Journ. neorgan. himii. - 1986. - T.31, №11, S.2732 - 2738.
17. Zinovik E.V. Termodinamicheskiy podhod k polucheniyu diagramm sostav-svoystvo dlya tverdyy'h rastvorov so strukturoy shpineli sistemy' Li-Mn-Fe-O // Ukr. him. jurnal. - 2006. - T.72, №12. - S.81-87.
18. Zi'novi'k M.A., Stecenko O.S., Zi'novi'k O.V. ta i'n. Rozrobka metodologi'i` ci'lespryamovanogo oderjannya oksidnih materi'ali'v i'z zadanimi vlastivostyami i' prostoyu vi'dtvoryuvanoyu tehnologi'e"yu // Zvi't pro derjbyudjetnu NDR, № derjree"straci'i` 0106U000982. - Ki'rovograds'kiy naci'onal'niy tehni'chniy uni'versitet, 2007. - 137s.
19. Zinovik E.V., Sintez, vosstanovlenie, kristallohimiya shpinel'ny'h oksidov sistem M-Mn-Fe-O, M-Cu-Fe-O i metod prognozirovaniya ih svoystv: dis. ...kandidata him. nauk: spec. 02.00.01 - neorganicheskaya himiya. - Kirovograd, 2009. - 144s.
20. Kireev V.A. Kratkiy kurs fizicheskoy himii. - M.: Himiya, 1969. - 640 s.
21. Uiks K.E., Blok F.E. Termdinamicheskie svoystva 65 e`lementov, ih okislov, galogenidov, karbidov i nitridov. - M.: Metallurgiya, 1965. - 240s.
22. Glushko V.P. Termicheskie konstanty' vesch'estv: Spravochnik v 10-ti vy'puskah. - M.: AN SSSR, VINITI, 1972 (Vy'p. VI) i 1974 (Vy'p. VII).
23. Reznickiy L.A. Teploemkost', teplosoderjanie i e`ntropiya MnFe2O4 ot 298 do 1000 K // Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy'. - 1974. - T.10, № 3. - S. 477 - 479.

24. Zinovik M.A. Ocenka stepeni vliyaniya e`nergiy ionny'h prevrasch'eniya i smesheniya na napravlenie protekaniya reakciy obrazovaniya shpinel'ny'h oksidov // XVIII Ukrai`ns'ka konferenciya z neorganichnoi` hi'mi'i`.: tezi dop. - Harki'v, 2011. - S.243.

Поступила в редакцию 30 июля 2012 г.

М. А. Зіновік, О. В. Зіновік. Термодинаміка оксидів зі структурою шпінелі в системі Ni-Mn-Fe-O.

Проведено термодинамічний аналіз реакцій, які протікають при утворенні шпінельних оксидів, що містять метали зі змінною валентністю. Показано, що при температурі синтезу напрямок реакції утворення шпінелі визначається напрямком реакції оксидних (іонних) перетворень, що при цьому протікає; енергія змішення не змінює встановлений таким шляхом напрямок процесу. Одержані результати складають основу фізико-хімічного обґрунтування термодинамічного методу прогнозування властивостей шпінелей.

Ключові слова: термодинамічний аналіз, енергія Гіббса, ентальпія, ентропія, реакція утворення шпінелі, реакція оксидних (іонних) перетворень, змішення оксидів, прогнозування властивостей шпінелей, хімічна сполука, тверді розчини.

M. A. Zinovik, E. V. Zinovik. Thermodynamics of oxides with spinel structure in the Ni-Mn-Fe-O system.

We have done the thermodynamic analysis of the formation of spinel oxides that contain metals with variable valency. It was shown that under the synthesis temperature the direction of the reaction of spinel formation is determined by the direction of the reaction of oxides (ions) transformations that accompany the process; the blending energy does not change this direction of the process. These results make up the basis for physico-chemical grounds of thermodynamic method for spinel properties prognosis.

Key words: thermodynamic analysis, Gibbs energy, enthalpy, entropy, reaction of spinel forming, reaction of oxides (ions) transformations, oxides blending, spinel properties prognosis, solid solutions.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).