

МЕТОД УТОЧНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ОБ ИСПАРЕНИИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Шорников С.И. (ГЕОХИ РАН)

sergey.shornikov@gmail.com

Ключевые слова: *термодинамика испарения оксидных соединений,
окислительно-восстановительные условия*

В настоящей работе предлагается подход для уточнения термодинамических данных об испарении оксидных соединений. Подход заключается в расчете парциальных давлений компонентов газовой фазы над оксидным соединением для случая химически нейтральных условий испарения на основании экспериментальных данных об испарении этого оксидного соединения в различных окислительно-восстановительных условиях.

Рассмотрим применение этого подхода для случая испарения простого оксида - оксида алюминия. Экспериментальные исследования испарения Al_2O_3 проводились в различных восстановительных условиях, обусловленных взаимодействием оксида алюминия с материалом эффузионного контейнера или подложки - Mo [1, 2], W [1, 3-7], Al_2O_3 [8]. В этих условиях преобладающим компонентом газовой фазы над Al_2O_3 является атомарный алюминий [1-8]. В сравнимых количествах в паре присутствуют также молекулы (O), (O_2) , (AlO) и (Al_2O) . Общее содержание всех остальных молекул пренебрежимо мало. Степень окислительно-восстановительных условий может быть охарактеризована значением парциального давления $p(O)$ или $p(O_2)$ над оксидом алюминия.

Исходными данными для расчетов являлись экспериментальные данные [1-8] о зависимостях парциальных давлений $p(Al)$, $p(AlO)$ и $p(Al_2O)$ от давления $p(O)$ в интервале температур 1800-2500 К. Общее давление пара над оксидом алюминия рассчитывалось по соотношению:

$$p_{tot} = p(O) + p(O_2) + p(Al) + p(AlO) + p(Al_2O) . \quad (1)$$

Типичные зависимости для температуры 2000 К приведены на рис. 1. Видно, что экспериментальные значения парциального давления $p(Al)$, близки к теоретическим данным [9]. Экспериментальные величины парциальных давлений $p(AlO)$ и $p(Al_2O)$, напротив, несколько отличаются от таковых. Это отличие проявляется и в величинах общего давления пара над $[Al_2O_3]$ при парциальном давлении атомарного кислорода менее, чем $\lg p(O) = -8.5$.

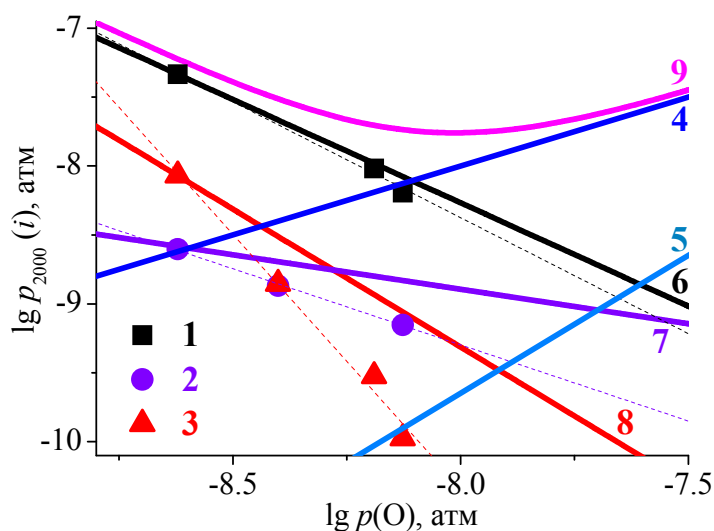


Рис.1. Экспериментальные и теоретические парциальные и общее давления пара над $[Al_2O_3]$ в зависимости от значения $p(O)$, характеризующего степень окислительно - восстановительных условий при испарении.

Экспериментальные значения [1, 2, 8]: 1 – $p(Al)$, 2 – $p(AlO)$, 3 – $p(Al_2O)$. Теоретические значения рассчитаны в настоящей работе на основании данных [9]: 4 – $p(O)$, 5 – $p(O_2)$, 6 – $p(Al)$, 7 – $p(AlO)$, 8 – $p(Al_2O)$ и 9 – p_{tot}

Приведенная на рис. 1 зависимость общего давления пара p_{tot} над оксидом алюминия от величины $p(O)$ типична для всех оксидных соединений и характеризуется наличием минимального значения:

$$p_{tot} = \min \quad (2)$$

(для случая оксида алюминия $\lg p(O) = -8.0$), отвечающего химически нейтральным условиям испарения. Это обусловлено преобладанием кислорода (O) и (O₂) в газовой фазе в окислительных условиях и, напротив, преобладанием молекул (Al), (AlO) и (Al₂O) в газовой фазе в восстановительных условиях.

Зависимости найденных экспериментально в различных окислительно-восстановительных условиях парциальных давлений компонентов газовой фазы (Al), (AlO) и (Al₂O) над оксидом алюминия при фиксированной температуре от величины парциального давления $p(O)$ могут быть представлены в следующем виде:

$$\lg p(i) = a \cdot \lg p(O) + b, \quad (3)$$

где a и b – константы, рассчитанные методом наименьших квадратов. Исходя из условия минимума общего давления газовой фазы над оксидом алюминия (2) и найденных зависимостей (3) можно определить величины парциальных давлений $p(O)$, $p(O_2)$, $p(Al)$, $p(AlO)$ и $p(Al_2O)$ для случая химически нейтральных условий испарения (табл. 1).

Таблица 1

Парциальные давления компонентов газовой фазы над оксидом алюминия, рассчитанные на основании экспериментальных данных [1, 2, 7, 8]

№	Компонент газовой фазы	$p(i)$, атм				
		1900 К	2000 К	2100 К	2200 К	2300 К
1	O	$1.31 \cdot 10^{-9}$	$8.99 \cdot 10^{-9}$	$5.28 \cdot 10^{-8}$	$2.41 \cdot 10^{-7}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$
2	O ₂	$1.93 \cdot 10^{-11}$	$1.82 \cdot 10^{-10}$	$1.46 \cdot 10^{-9}$	$8.05 \cdot 10^{-9}$	$4.51 \cdot 10^{-8}$
3	Al	$7.70 \cdot 10^{-10}$	$5.05 \cdot 10^{-9}$	$3.34 \cdot 10^{-8}$	$1.39 \cdot 10^{-7}$	$5.83 \cdot 10^{-7}$
4	AlO	$4.15 \cdot 10^{-11}$	$3.32 \cdot 10^{-10}$	$2.17 \cdot 10^{-9}$	$1.15 \cdot 10^{-8}$	$5.71 \cdot 10^{-8}$
5	Al ₂ O	$7.93 \cdot 10^{-12}$	$6.78 \cdot 10^{-11}$	$6.65 \cdot 10^{-10}$	$4.10 \cdot 10^{-9}$	$1.90 \cdot 10^{-8}$

На основании полученных данных (табл. 1) были уточнены величины константы равновесия реакции испарения оксида алюминия:



и констант равновесия реакций в газовой фазе:



(круглыми скобками обозначена газовая фаза, квадратными – конденсированная).

Уточненные в настоящей работе величины константы равновесия реакции (4) близки к таковым, полученным в работах [1, 6, 8], и совпадают со справочными данными [9]. Наблюдаемые различия в рассчитанных константах равновесия реакций (5, 6) со справочными данными [9] невелики и находятся в пределах допустимых погрешностей, однако в большей степени соответствуют большинству экспериментальных данных, чем последние [9], как это следует из рис. 2.

Таким образом, предлагаемый подход согласования термодинамических данных об испарении оксидных соединений, полученных в различных окислительно-восстановительных условиях, представляется целесообразной и простой процедурой. Этот подход может быть применен для уточнения термодинамических данных без привлечения дополнительной справочной информации, в частности, значений констант равновесия реакций с участием газовой фазы.

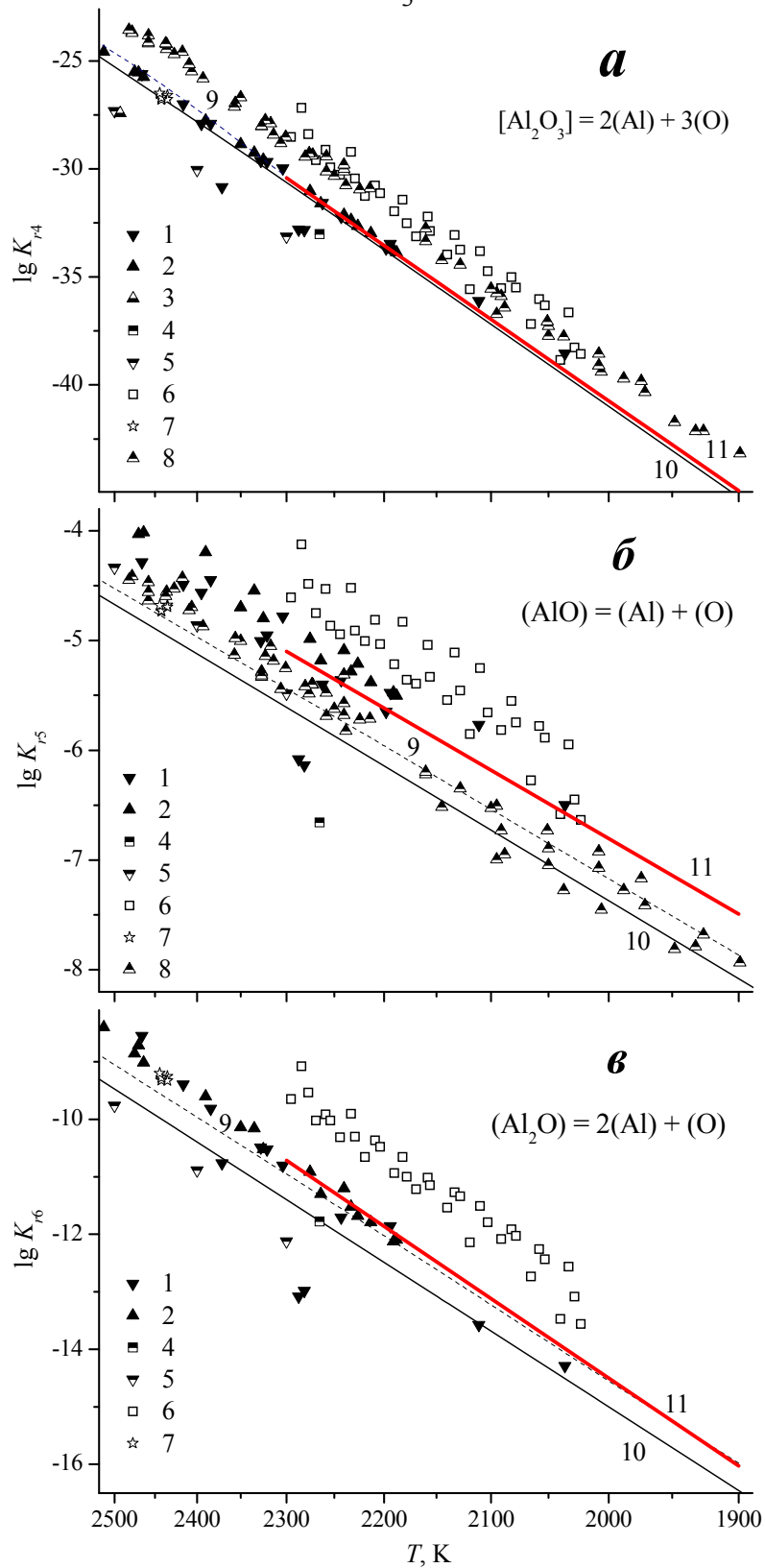


Рис.2. Температурные зависимости K_{r4} (а), K_{r5} (б) и K_{r6} (в), найденные экспериментально: 1, 2 – Drowart *et al.*, 1960 [1]; 3 – Diamond and Drago, 1966 [4]; 4 – DeMaria *et al.*, 1959 [3]; 5 – Chervonnyi *et al.*, 1977 [5]; 6 – Markus and Hilpert, 2004 [7]; 7 – Казенас и Петров, 1988 [6]; 8 – Шорников *и др.*, 2003 [2]; 9 – Farber *et al.*, 1972 [8]; и рассчитанные в настоящей работе: 10 – согласно данным Глушко *и др.*, 1978-1982 [9]; 11 – по соотношениям (2, 3)

Литература

1. Drowart J., DeMaria G., Burns R.P., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. No 5. P. 1366-1372.
2. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1344-1351.
3. DeMaria G., Drowart J., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. No 1. P. 318-319.
4. Diamond J.J., Drago A.L. // Rev. Int. Haut. Temp. Refr. 1966. V. 3. No 3. P. 273-279.
5. Chervonnyi A.D., Piven V.A., Kashireninov O.E., Manelis G.B. // High Temp. Sci. 1977. V. 9. No 2. P. 99-108.
6. Казенас Е.К., Петров А.А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов бора, алюминия, галлия, индия и таллия // М.: 1988. 20с. Деп. в ВИНТИ 03.11.1989. № 4837-B88.
7. Markus T., Hilpert K. // 206th The Electrochemical Society Meeting. 2004. Abs. No 1800.
8. Farber M., Srivastava R.D., Uy O.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. V. 68. No 591. P. 249-258.
9. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. - Справочник (под ред. В.П. Глушко) // М.: Наука. 1978-1982. Т. 1-4.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/mineral-24.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна