

*B. A. САЛИНА, С. О. БАЙСАНОВ*

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ, ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{BaSi}_2$ , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ , $\text{Fe}_2\text{Si}$

В настоящей статье выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости в твердом и жидкоком состоянии, определены энталпия и энтропия плавления соединений  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  на основе полуэмпирических методов расчета термодинамических констант веществ.

Знание термодинамических характеристик сплавов необходимо для изучения физико-химических особенностей процессов, разработки новых и совершенствования существующих технологий производства ферросплавов и ряда марок стали. В литературе имеются сведения о некоторых термодинамических константах соединений в системах Ba-Si, Mn-Si, Fe-Si, а термодинамика силицидов бария, как известно, изучена очень слабо [1–6]. Кроме стандартных значений энталпии и энтропии соединений, для определения направления процесса, необходимо знать тем-

пературную зависимость теплоемкости, а также энталпию и энтропию плавления соединений.

Авторами настоящей статьи выведено уравнение зависимости теплоемкости от температуры –  $C_p = f(T)$ , определены энталпия плавления –  $\Delta H_{\text{пл}}^0$  и энтропия плавления –  $\Delta S_{\text{пл}}^0$  соединений  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ .

В литературе описан целый ряд методов приближенного расчета теплоемкости твердых неорганических соединений, однако большим пробелом остается отсутствие надежных данных о точности и границах применимости этих мето-

дов [7]. Например, согласно правилу Кубашевского, можно определить теплоемкость твердого вещества, но только в точке плавления [8]:

$$C_{p, pl} = 30,38 \cdot m, \quad (1)$$

где  $m$  – число атомов в молекуле соединения.

В работе [9] показано, что между теплоемкостью в точке плавления и теплоемкостью при  $T = 298$  К существует соотношение:

$$C_{p, 298}/C_{p, pl} = (298/T_{pl})^{1/4}. \quad (2)$$

Если для расчета  $C_{p, pl}$  воспользоваться правилом Кубашевского (1), то можно прийти к следующему выражению:

$$C_{p, 298} = K \cdot m/T_{pl}^{1/4}, \quad (3)$$

где:  $K = 138$ .

К сожалению, для боридов, карбидов, нитридов и силицидов точность оценки теплоемкости по формулам (1) и (3) невысокая и составляет  $\pm 13\%$ .

Методы Дебая и Н.А. Ландия характеризуются сложностью расчета и отсутствием некоторых данных для определения теплоемкости [7].

Для нахождения теплоемкости твердых соединений  $BaSi_2$ ,  $Mn_{11}Si_{19}$ ,  $Fe_2Si$ , разработан метод [10]. В его основе лежит простая полуэмпирическая формула, связывающая теплоемкость твердого соединения с температурой первого фазового перехода  $T_{\text{прев}}$  (обычно температура плавления):

$$C_p = m \cdot (22,14 + 8,32 \cdot T / T_{\text{прев}}), \quad (4)$$

где:  $T$  – температура, при которой надо найти теплоемкость,  $K$ ;  $T_{\text{прев}}$  – температура первого фазового превращения (обычно температура плавления),  $K$ .

Метод привлекает своей простотой и доступностью исходных данных. В большинстве случаев он позволяет достаточно точно оценивать теплоемкость твердых неорганических соединений. Для 180 веществ (галогениды, силициды, оксиды, сульфиды, фосфиды, арсениды) точность метода составила  $\pm 6,5\%$ .

Определяем теплоемкость соединения  $BaSi_2$  при  $T=298$  К,  $T=853$  К,  $T=1453$  К по формуле (4):

$$C_{p, 298} = 3 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 298/1453) = 71,54 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$C_{p, 853} = 3 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 853/1453) = 81,07 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$C_{p, 1453} = 3 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 1453/1453) = 91,38 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Для соединения  $Mn_{11}Si_{19}$  при  $T=298$  К,  $T=818$  К,  $T=1418$  К:

$$C_{p, 298} = 30 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 298/1418) = 716,65 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$C_{p, 818} = 30 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 818/1418) = 808,19 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$C_{p, 1418} = 30 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 1418/1418) = 913,80 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Для соединения  $Fe_2Si$  при  $T=298$  К,  $T=885$  К,  $T=1485$  К:

$$C_{p, 298} = 3 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 298/1485) = 71,43 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$C_{p, 885} = 3 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 885/1485) = 81,30 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$C_{p, 1485} = 3 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 1485/1485) = 91,38 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Далее составляем систему уравнений с тремя неизвестными:

$$C_{p, T_1} = a + b \cdot T_1 + c \cdot T_1^{-2}.$$

$$C_{p, T_2} = a + b \cdot T_2 + c \cdot T_2^{-2}, \quad (5)$$

$$C_{p, T_3} = a + b \cdot T_3 + c \cdot T_3^{-2}$$

и с помощью матрицы находим коэффициенты уравнения теплоемкости:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

Для соединения  $BaSi_2$  система уравнений имеет вид:

$$a + 298 \cdot b + 298^{-2} \cdot c = 71,54,$$

$$a + 853 \cdot b + 853^{-2} \cdot c = 81,07,$$

$$a + 1453 \cdot b + 1453^{-2} \cdot c = 91,38,$$

решив ее получим:  $\Delta = 543,1945 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_1 = 36073,8652 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_2 = 9,3295 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_3 = 4,05$ . Значения  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , соответственно коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  определяем из выражения:

$$X_i = \frac{\Delta X_i}{\Delta}, \quad (6)$$

$$X_1 = \frac{\Delta X_1}{\Delta} = \frac{36073,8652 \cdot 10^{-5}}{543,1945 \cdot 10^{-5}} = 66,41,$$

$$X_2 = \frac{\Delta X_2}{\Delta} = \frac{9,3295 \cdot 10^{-5}}{543,1945 \cdot 10^{-5}} = 17,18 \cdot 10^{-3},$$

$$X_3 = \frac{\Delta X_3}{\Delta} = \frac{4,05}{543,1945 \cdot 10^{-5}} = 0,0075 \cdot 10^5.$$

Уравнение зависимости теплоемкости от температуры для соединения  $BaSi_2$  в интервале  $T = 298 - 1453$  К имеет вид:

$$C_{p, BaSi_2} = 66,41 + 17,18 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,0075 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Для соединения  $Mn_{11}Si_{19}$  система уравнений имеет вид:

$$a + 298 \cdot b + 298^{-2} \cdot c = 716,65,$$

$$\begin{aligned} a + 818 \cdot b + 818^{-2} \cdot c &= 808,19, \\ a + 1418 \cdot b + 1418^{-2} \cdot c &= 913,80, \end{aligned}$$

решив ее получим:  $\Delta = 534,1235 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_1 = 354771,2608 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_2 = 94,0022 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_3 = -6,8$ . Значения  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , соответственно коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  определяем из выражения (6):

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{\Delta X_1}{\Delta} = \frac{354771,2608 \cdot 10^{-5}}{534,1235 \cdot 10^{-5}} = 664,21, \\ X_2 &= \frac{\Delta X_2}{\Delta} = \frac{94,0022 \cdot 10^{-5}}{534,1235 \cdot 10^{-5}} = 175,99 \cdot 10^{-3}, \\ X_3 &= \frac{\Delta X_3}{\Delta} = \frac{-6,8}{534,1235 \cdot 10^{-5}} = -0,0127 \cdot 10^5. \end{aligned}$$

Уравнение зависимости теплоемкости от температуры для соединения  $Mn_{11}Si_{19}$  в интервале  $T = 298 - 1418$  К имеет вид:

$$\begin{aligned} C_{p, Mn_{11}Si_{19}} &= 664,21 + \\ &+ 175,99 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0127 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \end{aligned}$$

Для соединения  $Fe_2Si$  система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} a + 298 \cdot b + 298^{-2} \cdot c &= 71,43, \\ a + 885 \cdot b + 885^{-2} \cdot c &= 81,30, \\ a + 1485 \cdot b + 1485^{-2} \cdot c &= 91,38, \end{aligned}$$

решив ее получим:  $\Delta = 550,711 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_1 = 36586,0747 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_2 = 9,2562 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta X_3 = -5,04$ . Значения  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , соответственно коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  определяем из выражения (6):

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{\Delta X_1}{\Delta} = \frac{36586,0747 \cdot 10^{-5}}{550,711 \cdot 10^{-5}} = 66,43, \\ X_2 &= \frac{\Delta X_2}{\Delta} = \frac{9,2562 \cdot 10^{-5}}{550,711 \cdot 10^{-5}} = 16,81 \cdot 10^{-3}, \\ X_3 &= \frac{\Delta X_3}{\Delta} = \frac{-5,04}{550,711 \cdot 10^{-5}} = -0,0092 \cdot 10^5. \end{aligned}$$

Уравнение зависимости теплоемкости от температуры для соединения  $Fe_2Si$  в интервале  $T = 298 - 1485$  К имеет вид:

$$C_{p, Fe_2Si} = 66,43 + 16,81 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0092 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Для определения теплоемкости в жидким состоянии использовали метод Неймана-Коппа, который основан на аддитивном вкладе различных атомов в молекулярную теплоемкость соединения [7]:

$$C_p^k = \sum_i C_{p(i)}^k \cdot n_i, \quad (7)$$

где:  $C_{p(i)}^k$  – атомная составляющая (инкремент) теплоемкость элемента, Дж/(моль·К);  $n_i$  – число атомов  $i$ -того элемента в молекуле соединения.

Теплоемкость веществ  $BaSi_2$ ,  $Mn_{11}Si_{19}$ ,  $Fe_2Si$  в жидком состоянии определяем по формуле (7), теплоемкости простых веществ в жидком состоянии взяты из [11, 12]:

$$C_{p, BaSi_2}^0 = C_{p, Ba} + 2 \cdot C_{p, Si} =$$

$$= 31,38 + 2 \cdot 29,71 = 90,80 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$C_{p, Mn_{11}Si_{19}}^0 = 11 \cdot C_{p, Mn} + 19 \cdot C_{p, Si} =$$

$$= 11 \cdot 46,02 + 19 \cdot 29,71 = 1070,71 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\begin{aligned} C_{p, Fe_2Si}^0 &= 2 \cdot C_{p, Fe} + C_{p, Si} = (2 \cdot 40,88 + \\ &+ 2 \cdot 1,67 \cdot T) + 29,71 = 111,47 + 3,34 \cdot T \text{ Дж/(моль·К)}, \end{aligned}$$

Для определения энталпии плавления –  $\Delta H_{пл}^0$  слабо полярных молекулярных соединений применили полуэмпирический метод [7]:

$$\Delta H_{пл} = 6,147 \cdot T_{пл}^{1,333}. \quad (8)$$

Определяем  $\Delta H_{пл}^0$  для соединений  $BaSi_2$ ,  $Mn_{11}Si_{19}$ ,  $Fe_2Si$  по формуле (8):

$$\Delta H_{пл, BaSi_2} = 6,147 \cdot 1453^{1,333} = 100916,8 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{пл, Mn_{11}Si_{19}} = 6,147 \cdot 1418^{1,333} = 97689,4 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{пл, Fe_2Si} = 6,147 \cdot 1485^{1,333} = 103890,2 \text{ Дж/моль}.$$

Вычисляем энтропию плавления –  $\Delta S_{пл}^0$  [7]:

$$\Delta S_{пл}^0 = \frac{\Delta H_{пл}^0}{T_{пл}}. \quad (9)$$

Определяем  $\Delta S_{пл}^0$  для соединений  $BaSi_2$ ,  $Mn_{11}Si_{19}$ ,  $Fe_2Si$  по формуле (9):

$$\Delta S_{пл, BaSi_2}^0 = \frac{100916,8}{1453} = 69,5 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta S_{пл, Mn_{11}Si_{19}}^0 = \frac{97689,4}{1418} = 68,9 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta S_{пл, Fe_2Si}^0 = \frac{103890,2}{1485} = 70,0 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Таким образом, на основе полуэмпирических методов расчета термодинамических характеристик веществ выведено уравнение зависимости теплоемкости от температуры –  $C_p = f(T)$  для соединений  $BaSi_2$ ,  $Mn_{11}Si_{19}$ ,  $Fe_2Si$  в твердом и жидком состоянии. Определены энталпия и энтропия плавления соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рахменкулов Ф.С., Фролова Г.И., Пауков И.Е. Теплоемкость в интервале 12,6 – 299,2 К и термодинамические функции бария // Журн. физ. химии. 1976. Т. L. № 6. С. 1628.
2. Петрушевский М.С., Кочеров П.В., Гельд П.В. и др. Термодинамические свойства жидких сплавов марганца с кремнием // Журн. физ. химии. 1973. Т XLVII. № 1. С. 274 – 275.
3. Эшонов К.К., Вахобов А.В., Джусураев Т.Д. Расчет термодинамических свойств в жидких сплавах бария // Журн. физ. химии. 1976. Т L. № 3. С. 813–814.
4. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства расплавов марганец – кремний // Расплавы. 1989. № 2. С. 9 – 19.
5. Лебедев В.А. Термодинамические характеристики жидких сплавов щелочно-земельных металлов // Расплавы. 1993. № 5. С. 17 – 27.
6. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Ватолин Н.А. и др. Термодинамическая характеристика расплавов Fe–Si // Журн. физ. химии. 1995. Т 69. № 9. С. 1596–1600.
7. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник / Морачевский А.Г., Сладков И.Б. М.: Металлургия, 1985. с. 136.
8. Кубашевский О., Олкокк С. Б. Металлургическая термохимия. Пер. с англ. М.: Изд. иностранной литературы, 1982. 392 с.
9. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси. Мецниереба. 1997. 262 С.

10. Иванова Л.И. Зависимость между теплоемкостью твердых веществ и температурой первого фазового перехода // Журн. физ. химии. 1961. Т 35. № 9. С. 2120.

11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1962. Т I. 1162 С.

12. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.

## Резюме

$\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  сияқты термодинамикалық тұрақты қосылыстарының жартылай эмпирикалық әдісі арқылы есептегу нәтижесінде табылған қатты және сүйық күйдегі жылу сыйымдылығының температуралық төуелділік тендеуі және балқу энтальпиясы мен энтропиясы келтірілген.

## Summary

The equations of temperature dependence of heat capacity in solid and liquid state, enthalpy and entropy of  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  smelting were obtained on base of semi – empirical methods of calculation of thermodynamic constants of the substances.

Химико-металлургический институт  
им. Ж. Абишева,  
г. Караганда

Поступила 25.02.2010 г.