

# ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{BaSi}_2$ , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ , $\text{Fe}_2\text{Si}$

*(Представлена академиком НАН РК С.М. Кожахметовым)*

В настоящей статье определена термодинамическая константа – стандартное значение энталпии образования соединений  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  на основе полуэмпирических методов расчёта термодинамических характеристик веществ.

Комплексные сплавы, содержащие кремний, марганец, барий, вводимые в сталь при раскислении и легировании, оказывают значительное влияние на свойства металла. Для оценки этого необходимо знание термодинамических характеристик металлических систем:  $\text{Ba-Si-Mn}$ ,  $\text{Ba-Fe-Si}$ ,  $\text{Si-Mn-Fe}$ . В источниках [1, 2], приведённые диаграммы состояния, включают соединения  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ , кристаллическая структура которых известна по работам [3-5]. Однако, несмотря на большое количество сведений [6-9], связанных с термодинамическими константами, термохимические данные этих соединений отсутствуют, что затрудняет проведение триангуляции систем и, как следствие, прогнозирование состава сплава.

Разработаны различные методы расчёта стандартного значения энталпии соединения ( $\Delta H_f^0_{298,15}$ ), но они не все применимы на практике из-за отсутствия исходных термодинамических данных или больших погрешностей при расчёте. Авторы настоящей статьи для определения  $\Delta H_f^0_{298,15}$  применили несколько методов.

Известен метод В.А. Киреева [10], представляющий зависимость  $\Delta H_f^0_{298,15}$  образования однотипных соединений от их молекулярной массы:

$$\Delta H_f^0_{298,15} = a + b \cdot M, \quad (1)$$

где:  $M$  – молекулярная масса однотипных соединений (г/моль),  $a$  и  $b$  – постоянные для однотипных соединений (определенны методом наименьших квадратов).

Таблица 1. Исходные данные для определения  $\Delta H_f^0$  по методу В.А. Киреева

Соединение	$\Delta H_f^0$ (Дж/моль)	M (г/моль)
Соединение $BaSi_2$ : $y = a + b \cdot x$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = M$		
$CaSi_2$	-150624,00	96,25
$SrSi_2$	-188280,00	143,79
$BaSi_2$	y	193,50
Уравнение линейной регрессии: $y = -74385,27 - 792,09 \cdot x$		
Соединение $Mn_{11}Si_{19}$ : $y = a + b \cdot x$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = M$		
$CrSi_2$	-100416,00	108,17
$MnSi_{1,727}$	y	103,44
$FeSi_2$	-76148,80	112,02
Уравнение линейной регрессии: $y = -782370,88 + 6304,45 \cdot x$		
Соединение $Fe_2Si$ : $y = a + b \cdot x$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = M$		
$Co_2Si$	-115478,40	145,95
$Ni_2Si$	-140582,50	145,49
$Fe_2Si$	y	139,78
Уравнение линейной регрессии: $y = -8165922,50 + 55159,84 \cdot x$		

Таблица 2. Исходные данные для определения  $\Delta H_f^0$  по правилу А.Ф. Капустинского

Соединение	$\Delta H_f^0/W$ (Дж/моль)	lgZ
Соединение $BaSi_2$ : $W = 2$ ; $y = a \cdot x + b$ ; $y = \Delta H_f^0/W$ ; $x = \lg Z$		
$CaSi_2$	-75312,00	1,30
$SrSi_2$	-94140,00	1,58
$BaSi_2$	y · w	1,75
Уравнение линейной регрессии: $y = -67243,20 \cdot x + 12104,22$		
Соединение $Mn_{11}Si_{19}$ : $y = a \cdot x + b$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = \lg Z$		
$CrSi_2$	-100416,00	1,38
$MnSi_{1,727}$	y	1,40
$FeSi_2$	-76148,80	1,41
Уравнение линейной регрессии: $y = 808864,19 \cdot x - 1216647,88$		
Соединение $Fe_2Si$ : $W = 2$ ; $y = a \cdot x + b$ ; $y = \Delta H_f^0/W$ ; $x = \lg Z$		
$Co_2Si$	-57739,20	1,43
$Ni_2Si$	-70291,20	1,45
$Fe_2Si$	y · w	1,41
Уравнение линейной регрессии: $y = -628866,13 \cdot x + 841552,06$		

В частности, для соединений  $BaSi_2$  однотипными соединениями являются  $CaSi_2$  и  $SrSi_2$ , для  $Mn_{11}Si_{19}$  (соединение  $MnSi_{1,727}$  [4]) –  $CrSi_2$  и  $FeSi_2$ , для  $Fe_2Si$  –  $Co_2Si$  и  $Ni_2Si$ . Исходные данные приведены в таблице 1.

Правило термохимической логарифмики [9] предложено А.Ф. Капустинским и выражается следующей зависимостью:

$$\frac{\Delta H_f^0}{W} = a \cdot \lg Z + b, \quad (2)$$

где  $W$  – валентность элемента в соединении;  $Z$  – порядковый номер элемента в Периодической системе (ПС) элементов ( $Z_{Ca}=20$ ,  $Z_{Sr}=38$ ,  $Z_{Ba}=56$ ,  $Z_{Cr}=24$ ,  $Z_{Mn}=25$ ,  $Z_{Fe}=26$ ,  $Z_{Co}=27$ ,  $Z_{Ni}=28$ ).

Исходные данные приведены в таблице 2.

Метод Л.А. Резницкого [11] представляет зависимость  $\Delta H_f^0$  от нормального электродного потенциала катиона:

$$\Delta H_f^0 = a - b \cdot E^0, \quad (3)$$

где  $E^0$  – электродный потенциал катиона, В.

Исходные данные приведены в таблице 3.

Поставленную задачу также можно решить из зависимости  $\Delta H_f^0$  от десятичного логарифма эквивалентного потенциала [12]:

$$\frac{\Delta H_f^0}{W} = a \cdot \lg I_{\text{экв}} + b, \quad (4)$$

где  $I_{\text{экв}}$  – эквивалентный потенциал (частное от деления группового потенциала на номер группы), э.в.

Таблица 3. Исходные данные для определения  $\Delta H_f^0$  по методу Л.А. Резницкого

Соединение	$\Delta H_f^0$ (Дж/моль)	$E^0$ , (В)
Соединение $BaSi_2$ : $y = a + b \cdot x$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = E^0$		
$CaSi_2$	-150624,00	-2,866
$SrSi_2$	-188280,00	-2,888
$BaSi_2$	$y$	-2,905
Уравнение линейной регрессии: $y = -4709898,50 + 1695985,63 \cdot x$		
Соединение $Fe_2Si$ : $y = a + b \cdot x$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = E^0$		
$Co_2Si$	-115478,40	-0,277
$Ni_2Si$	-140582,50	-0,277
$Fe_2Si$	$y$	-0,440
Уравнение линейной регрессии: $y = 373033,69 - 929803,69 \cdot x$		

Таблица 4. Исходные данные для определения  $\Delta H_f^0$  из зависимости  $\Delta H_f^0/W = f(lg I_{ЭКВ})$ 

Соединение	$\Delta H_f^0/W$ (Дж/моль)	$lg I_{ЭКВ}$
Соединение $BaSi_2$ : $W = 2$ ; $y = a \cdot x + b$ ; $y = \Delta H_f^0/W$ ; $x = lg I_{ЭКВ}$		
$CaSi_2$	-75312,00	0,95
$SrSi_2$	-94140,00	0,92
$BaSi_2$	$y \cdot w$	0,88
Уравнение линейной регрессии: $y = 627528,44 \cdot x - 671465,06$		
Соединение $Fe_2Si$ : $W = 2$ ; $y = a \cdot x + b$ ; $y = \Delta H_f^0/W$ ; $x = lg I_{ЭКВ}$		
$Co_2Si$	-57739,20	1,10
$Ni_2Si$	-70291,20	1,11
$Fe_2Si$	$y \cdot w$	1,08
Уравнение линейной регрессии: $y = -1256070,88 \cdot x + 1323943,13$		

Таблица 5. Исходные данные для определения  $\Delta H_f^0$  по методу В.П. Шишокина

Соединение	$\Delta H_f^0$ (Дж/моль)	$\sqrt{I_{ЭКВ}}$
Соединение $BaSi_2$ : $y = a \cdot x + b$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = \sqrt{I_{ЭКВ}}$		
$CaSi_2$	-150624,00	2,67
$SrSi_2$	-188280,00	2,63
$BaSi_2$	$y$	2,58
Уравнение линейной регрессии: $y = 941236,75 \cdot x - 2663729,50$		
Соединение $Mn_{11}Si_{19}$ : $y = a \cdot x + b$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = \sqrt{I_{ЭКВ}}$		
$CrSi_2$	-100416,00	1,58
$MnSi_{1,727}$	$y$	1,49
$FeSi_2$	-76148,80	1,42
Уравнение линейной регрессии: $y = -151666,75 \cdot x + 139217,72$		
Соединение $Fe_2Si$ : $y = a \cdot x + b$ ; $y = \Delta H_f^0$ ; $x = \sqrt{I_{ЭКВ}}$		
$Co_2Si$	-115478,40	1,41
$Ni_2Si$	-140582,50	1,40
$Fe_2Si$	$y$	1,42
Уравнение линейной регрессии: $y = 2509937,50 \cdot x - 3654492,50$		

Таблица 6. Оценочные значения энталпии образования соединений  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ 

Соединение	$\Delta H_f^0 \text{ при } 298,15 \text{ (Дж/моль)}$					
$\text{BaSi}_2$	$\Delta H = f(\text{Mr})$ - 227654,7*	$\Delta H = f(\lg Z)$ - 211142,8*	$\Delta H = f(E^0)$ - 216939,8*	$\Delta H = f(I_{\text{экв}})$ - 238480,0*	$\Delta H = f(\sqrt{I_{\text{экв}}})$ - 235338,7*	$\Delta H_f^0 \text{ при } 298,15 \text{ сред}$ - 225911,2
$\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	- 1432624,6	- 926618,0*	-	-	- 954422,7*	- 940520,4
$\text{Fe}_2\text{Si}$	- 455680,1	- 90298,4*	36079,9	- 65226,8*	- 90381,3*	- 81968,8

Примечание: \* - значения  $\Delta H_f^0$  используемые для усреднения.

Исходные данные приведены в таблице 4.

В.П. Шишокин [13] опубликовал метод расчёта  $\Delta H_f^0$  на основании эквивалентного ионизационного потенциала, вычисляемого по формуле:

$$I_{\text{экв}} = \frac{I_K + I_a}{N}, \quad (5)$$

где  $I_K$  и  $I_a$  – первые ионизационные потенциалы катиона и аниона соответственно;  $N$  – номер группы ПС элементов, к которой принадлежит металл.

Аналитическое выражение по методу В.П. Шишокина:

$$\Delta H_f^0 \text{ при } 298,15 = a \cdot \sqrt{I_{\text{экв}}} + b. \quad (6)$$

Исходные данные приведены в таблице 5.

Рассчитанные значения  $\Delta H_f^0$  всеми методами и усреднённое значение этих величин приведены в таблице 6.

Таким образом, на основе полуэмпирических методов расчёта термодинамических характеристик веществ определена термодинамическая константа – стандартное значение энталпии образования для соединений  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ :

$$\Delta H_f^0 \text{ при } 298,15 \text{ BaSi}_2 = - 225,9 \text{ кДж/моль}; \Delta H_f^0 \text{ при } 298,15 \text{ Mn}_{11}\text{Si}_{19} = - 940,5 \text{ кДж/моль}; \Delta H_f^0 \text{ при } 298,15 \text{ Fe}_2\text{Si} = - 82,0 \text{ кДж/моль}.$$

## ЛИТЕРАТУРА

- Шанк Ф. А. Структуры двойных сплавов. Справочник. 2-е дополнение. Пер. с англ. М., Металлургия. 1973. 759 с.
- Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник. Пер. с англ. М., Металлургия. 1985. 184 с.
- Schaefer H., Janzon K. H. and Weiss A. Angew. Chem. 1963. 75. P. 451–452.

4. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвёртого периода. М., Металлургия. 1971. 584 с.

5. Kudielka, H.: / Z. Kristallogr. 145 (1977). P. 177.

6. Термодинамические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М. Наука. Вып. IX. 1979. 574 с. Вып. VII. 1974. 343 с. Вып. VI. 1972. 369 с.

7. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. Пер. с англ. М., Изд. иностранной литературы. 1954. 400 с.

8. Крестовников А.Н., Владимиров Л.П., Гуляницкий Б.С. и др. Справочник по расчётом равновесий металлургических реакций. М., Металлургиздат. 1963. 416 с.

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

10. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. М., Химия. 1970. 520 с.

11. Резницкий Л.А. Приближённый метод расчёта теплоты образования неорганических соединений // Журн. физ. химии. 1961. Т XXXV. № 8. С. 1853 – 1859.

12. Букетов Е.А., Малышев В.П. Термохимия и строение внешних электронных слоёв элементов // Журн. физ. химии. 1967. –Т XL. № 5. С. 1057–1064.

13. Шишокин В.П. О соотношении между теплотой образования химических соединений и положением элементов в таблице Д.И. Менделеева // Труды Ленинградского политехнического института. 1955. № 180. С. 117–128.

## Резюме

Заттардың термодинамикалық сипаттамасы негізінде жартылай эмпирикалық өндіспен есептеу арқылы  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  косылыстырының стандартты энталпия түзілудің мәні – термодинамикалық константасы аныкталған.

## Summary

The thermodynamic constant – standard enthalpy value of the formation of  $\text{BaSi}_2$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  was determined on the basis of semi – empirical methods of calculation of thermodynamic characteristics.

Химико-металлургический институт  
им. Ж. Абшева, г. Караганда      Поступила 10.02.10 г.