Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(22)'2004 URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h dgggms/1-2004/informbul-1/planet-8.pdf

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ПАРЕ НАД ОКСИДАМИ И ИХ СОЕДИНЕНИЯМИ Шорников С.И.

Центр изотопных исследований Всероссийского геологического института им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ), г. Санкт-Петербург Sergey Shornikov@vsegei.ru

<u>Ключевые слова</u>: оксиды, оксидные соединения, термодинамические свойства расплавов и паров, процессы испарения и конденсации

Изучение процессов испарения и конденсации вещества представляет интерес для решения различных теоретических и практических задач. В частности, особую значимость приобретают эти данные для понимания проблем, касающихся химической эволюции протопланетного вещества в процессе последовательной конденсации раскаленных газов при формировании космических объектов как физико-химических систем.

Процесс последовательной конденсации вещества принято характеризовать температурными зависимостями общего давления газовой фазы над образующимися соединениями [1]. Недавно при исследовании закономерностей испарения (конденсации) соединений системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ [2] мы обнаружили линейную зависимость логарифма общего давления пара над соединениями от содержания молекулярного кислорода в паре (или степени его диссоциации), которая свидетельствовала о связи окислительно-восстановительных реакций в газовом веществе с процессами конденсации. В этой связи представлялось целесообразным рассмотреть обнаруженные закономерности на примере других оксидных соединений.

В настоящей работе проведен термодинамический расчет состава и парциальных давлений 305 компонентов газовой фазы над 162 наиболее изученными оксидами и 36 оксидными соединениями в интервале температур 1700-2200 К. Выбор температурного интервала исследований был обусловлен температурами конденсации наиболее важных соединений при остывании газа солнечного состава. Значения общего давления пара над оксидами и их соединениями были найдены суммированием соответствующих парциальных давлений компонентов газовой фазы, рассчитанных для случая химически нейтральных условий. В качестве исходных данных были взяты собственные экспериментальные и литературные данные о константах газофазных и гетерогенных равновесий и активностях оксидов в соединениях [3-8]. Следует отметить, что такие данные немногочислены и ранее для термодинамических расчетов не применялись.

При рассмотрении найденных температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы над оксидами и их соединениями обращают на себя внимание закономерности между парциальными давлениями атомарного и молекулярного кислорода и общего давления пара.

Рассчитанные значения общего давления пара над исследуемыми соединениями в зависимости от содержания молекулярного кислорода (*a*) и соотношения величин парциальных давлений атомарного и молекулярного кислорода (*b*) при температуре 2000 К приведены на рисунках. Согласно выполненным расчетам наблюдаются значительные различия в величинах общего давления пара над различными оксидами и их соединениями, в частности, при температуре 2000 К значения $p_{tot}(X_iO_j)$ могут находиться в пределах от 10^{-10} до 10^{10} атм. На этих же рисунках изображена кривая (1), соответствующая самому кислороду. Отметим, что в интервале 1700-2200 К принципиального изменения в расположении точек относительно друг друга не наблюдалось.

Как следует из рисунков, все рассматриваемые оксиды и их соединения можно разделить на две основные группы в зависимости от степени диссоциации молекулярного кислорода, содержащегося в паре. Для первой группы оксидов и их соединений (B₂O₃, BaO, CrO, EuO, GeO, H₂O, MoO_i, NbO, NbO₂, Nd₂O₃, P₄O₁₀, Pu_iO_j, Re_iO_j, Rh_iO_j, RuO₂, SO₃, SeO₂, SnO, ThO₂, Ti_iO_j, U_iO_j, V_iO_j, WO_i), обозначенных на рисунке (2), характерна сильная диссоциация молекулярного кислорода ($x(O_2) < 1 \text{ mole } \%$).

Другая группа оксидов и их соединений, обозначенных на рисунках (3-6), характеризуется различным содержанием молекулярного кислорода в паре, но с таким же как и в случае кислорода соотношением атомарного и молекулярного кислорода в газовой фазе. Наименьшим содержанием молекулярного кислорода в паре обладают Am_iO_j , BeO, Ce_iO_j , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 , HfO_2 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Pr_2O_3 , PrO_2 , Sc_2O_3 , Sm_2O_3 , Ta_2O_5 , Tb_iO_j , ThO_2 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 и ZrO_2 , обозначенных на рисунках (3).

Ряд оксидов этой же группы и их соединений (Al₂O₃, CaO, CoO, Eu₂O₃, Fe_iO_j, Ga₂O₃, MgO, Mn_iO_j, Nb₂O₃, Pr₆O₁₁, Pr₇O₁₂, SiO₂, SrO_i), обозначенных на рисунке (4), обладает минимальными значениями общего давления пара при максимальном содержании в паре молекулярного кислорода, логарифм величины общего давления пара линейно зависит от содержания молекулярного кислорода в паре. Аномально низкие величины общего давления пара по сравнению с остальными соединениями этой группы наблюдаются для CaO₂, OsO₂ и OsO₄, обозначенных на рисунках (5).

Предложенная классификация оксидов и их соединений по степени диссоциации молекулярного кислорода, содержащегося в паре, позволяет сделать выводы об общих закономерностях процессов конденсации и оценить величину общего давления пара.



Рис. Зависимости величин общего давления пара над оксидами и их соединениями в зависимости от содержания молекулярного кислорода (*a*) и соотношения величин парциальных давлений атомарного и молекулярного кислорода (*b*) при температуре 2000 К. Обозначения: 1 – соответствующие кривые, отвечающие кислороду; 2-6 – различным группам оксидов и их соединений (пояснения в тексте).

Автор выражает благодарность Л. Мордбергу (Всероссийский геологический институт им. А.П. Карпинского) за техническую поддержку

Литература

- 1. Grossman L. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1972. V. 36. № 5. PP. 597-619.
- 2. Shornikov S.I. // LPS. 2004. V. 35. Abs. № 1058

http://www.lpi.usra.edu/ meetings/lpsc2004/pdf/ 1058.pdf

- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник // Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Т. 1-4. РР. 1978-1982.
- 4. Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. // PCCP. 1999. V.1. № 8. PP. 1899-1907.
- 5. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Лякишев Н.П., Могутнов Б.М. // ЖФХ. 2000. Т.74. № 6. СС. 1021-1032.
- 6. *Shornikov S.I.* In: High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III. Ed. M. McNallan, E. Opila. Pennington: The Electrochem. Soc., 2001. V. 2001-12. PP. 316-321.
- 7. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S. // CALPHAD. 2002. V. 26. № 2. PP. 189-228.
- 8. Шорников С.И. // Вестник Отделения наук о Земле РАН №1(21)'2003 http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h dgggms/1-2003/informbul-1/magm-10.pdf.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004 Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004) URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/planet-8.pdf Опубликовано 1 июля 2004 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

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