

rage pore radius) of  $ZrO_2\text{—}Y_2O_3$  condensate after deposition from vaporized phase in vacuum and further processing was studied. Depending on conditions of obtaining and substrate temperature ( $T_s = 30\text{—}50\text{ }^\circ\text{C}$ ) condensate of zirconium dioxide 70—210 micron thick can be obtained as amorphous, partially crystallized and cubic crystal samples. Dynamics of aggregation of amorphous regions and nanosized crystallites of zirconium dioxide during heating was shown.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая гибридная нанотехнология осаждения неорганических материалов в вакууме. -Актуальные проблемы современного материаловедения. -Киев: Академперіодика, 2008. -Т. 1. -С. 227—247.
2. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Токий В.В. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2008. -Т. 2, № 2. -С. 609—632.
3. Миронюк Т.В., Орлик С.Н., Стружко В.Л., Казимиров В.П. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2004. -Т. 2. № 1. -С. 277—290.
4. Zhu J., van Ommen J.G., Lefferts L. // Catalysis Today. -2006. -112. -P. 82—85.
5. Мовчан Б.А. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2004. -Т. 2, № 4. -С. 1103—1126.
6. Zhu D.J., van Ommen J.G., Lefferts L. // Catalysis Today. -2006. -117. -P. 163—167.
7. Raz S., Sasaki K., Maier J.I. // Solid State Ionics. -2001. -143. -P. 181—204.
8. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -60, № 1. -С. 28.
9. Бевз В.В., Биков І.П., Брик О.Б. та ін. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2007. -Т. 5. -С. 505—515.
10. Bakaemskiy A.A., Barrier D. // J. European Ceram. Soc. -2006. -26. -P. 1507—1515
11. Chen D.-J. Mayo M.J. // Nanostructured Materials. -1993. -2. -P. 469—4787.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 21.11.2011

УДК 54–165

**М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик**

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ШПИНЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ С УЧАСТИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С целью физико-химического обоснования термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей проведен термодинамический анализ процесса образования шпинельных оксидов в системе Ni—Mn—Fe—O в интервале 298—1700 К. Показано, что этот процесс включает в себя реакцию ионных превращений и процесс смешения; приближение  $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$  является достаточным для расчетов при температуре синтеза шпинелей  $T_C$  энергии Гиббса реакций ионных превращений  $\Delta G_T^0$  (и.п.) и выводов о направлении их протекания. Установлено, что энергия смешения  $\Delta G_T^0$  (см.) =  $\Delta G_T^0$  (обр.) –  $\Delta G_T^0$  (и.п.) и с достаточной точностью может быть определена при  $T_C$  по  $\Delta G_T^0$  (обр.) и  $\Delta G_T^0$  (и.п.), рассчитанным по указанному приближению; при температуре  $T_Z$ , лежащей ниже  $T_C$ ,  $\Delta G_T^0$  (см.) = 0; в области  $T_C$ ,  $\Delta G_T^0$  (см.) < 0 и совпадает по знаку с  $\Delta G_T^0$  (и.п.), поэтому направление процесса можно установить по направлению реакции ионных превращений.

**ВВЕДЕНИЕ.** Ранее [1, 2] нами создан термодинамический метод прогнозирования образования соединений и структурно малочувствительных свойств твердых растворов со структурой шпинели  $MgAl_2O_4$ . Суть метода заключается в установлении термодинамическим расчетом участков твердых растворов с аддитивными свойствами, в которых компонентами, опреде-

ляющими 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 сое-

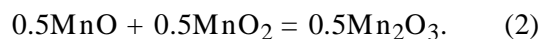
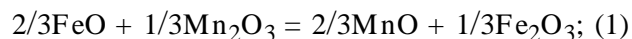
© М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик, 2012

динений и указанных участков растворов является уменьшение энергии Гиббса протекающих при этом реакций ионных превращений  $\Delta G_T^0$  (и.п.).

При прогнозировании зависимостей состав — свойство с помощью этого метода исходят из направления протекания реакции ионных (оксидных) превращений, которое устанавливают по знаку  $\Delta G_T^0$  (и.п.) без учета энергии смешения  $\Delta G_T^0$  (см.) [1, 2]. 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)  $\Delta G_T^0$  (обр.).

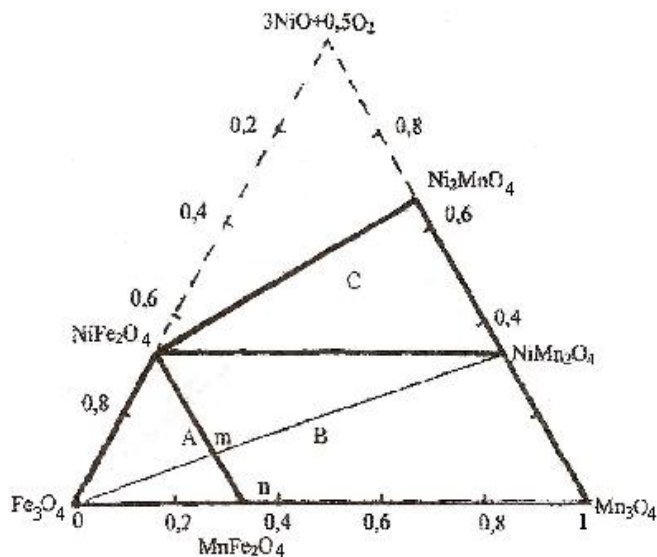
Цель работы — определение количественных соотношений между энергиями Гиббса реакций, протекающих при формировании шпинельных оксидов, и установление влияния энергии смешения на направление реакции образования шпинелей. Объектом исследования являлись оксиды со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O.

**МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.** На рисунке представлена область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O. В работе [3] показано, что она разбивается на три участка растворов, ограниченных на рисунке 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 [1—3]. Это происходит потому, что в твердых растворах бинарных разрезов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ — $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ — $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (рисунок), разделяющих указанные участки, происходят оксидные и ионные превращения, описываемые соответственно уравнениями:



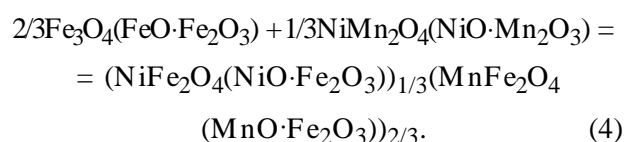
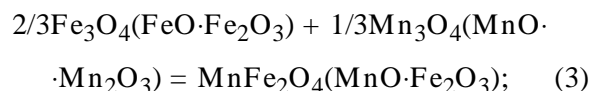
Оба процесса протекают слева направо [3]. Уравнению (1) отвечает ионное превращение  $2/3\text{Fe}^{2+} + 2/3\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2/3\text{Mn}^{2+} + 2/3\text{Fe}^{3+}$ , а (2) —  $0.5\text{Mn}^{2+} + 0.5\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ .

Уравнения (1), (2) отражают характер оксидных и ионных изменений в любой точке ука-

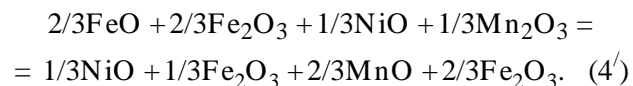
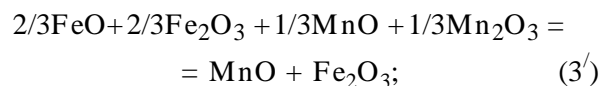


Область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O.

занных систем. Покажем это на примере системы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ — $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Так, процессы образования шпинельных оксидов составов в точках *n*, *m* (рисунок) можно выразить соответственно уравнениями:



Если не учитывать смешение оксидов и образование шпинелей, как в работах [1—3], то уравнения (3), (4) можно соответственно записать через простейшие свободные оксиды так:

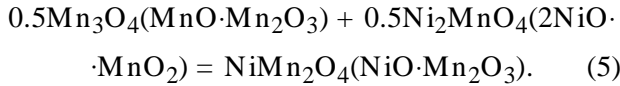


После сокращения одинаковых оксидов (3'), (4') дают уравнение (1).

Реакция (1) показывает долю оксидов (ионов), которая претерпевает превращение при образовании шпинели в количестве 1 моль в то-

чках  $n$ ,  $m$ . Остальная часть оксидов (сокращенная) смешивается и участвует в образовании шпинелей без указанных превращений.

Уравнение (2) получено аналогичным образом из уравнения:



Реакция (5) отражает формирование соединения  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (рисунок) аналогично реакции (3), описывающей образование  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Таким образом, уравнения (1), (2) отражают характер оксидных (ионных) превращений в шпинельных твердых растворах системы  $\text{Ni—Mn—Fe—O}$ . Поэтому энергетику таких превращений будем оценивать термодинамическим анализом реакций (1), (2), а энергетику образования шпинельных растворов — реакции (3) (для реакции (5)  $\Delta G_T^0$  (обр.) не рассчитана по причине отсутствия термодинамических данных для  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$ ). Последняя реакция учитывает все виды процессов, которые протекают при образовании шпинели  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Тогда неучтенную при определении направления реакции часть энергии (назовем ее энергией смешения) можно найти по разности между энергиями Гиббса реакции образования  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (3) и реакции протекающих при этом оксидных (ионных) превращений (1):

$$\Delta G_T^0 (\text{см.}) = \Delta G_T^0 (\text{обр.}) - \Delta G_T^0 (\text{и.п.}). \quad (6)$$

Изменения энергии Гиббса реакций определяли по известному [4] уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0. \quad (7)$$

Для сравнительной оценки результатов, а также в тех случаях, когда необходимые высокотемпературные данные отсутствовали, использовали приближенное уравнение:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (8)$$

При определении  $\Delta G_T^0$  (обр.) реакции (3) изменения энтальпии  $\Delta H_T^0$  и энтропии  $\Delta S_T^0$  вычисляли по уравнениям [4]:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum [n_i(H_T^0 - H_{298}^0)]_{\text{кон}} - \sum [n_i(H_T^0 - H_{298}^0)]_{\text{нач}}^*, \quad (9)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i(S_T^0 - S_{298}^0)]_{\text{кон}} - \sum [n_i(S_T^0 - S_{298}^0)]_{\text{нач}}^*, \quad (10)$$

а  $\Delta G_T^0$  (и.п.) реакции (2) — по уравнениям:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (11)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (12)$$

где  $\Delta C_p$  — разность теплоемкостей продуктов и исходных веществ реакции:

$$\Delta C_p = \sum (n_i \cdot C_{p,i})_{\text{прод}} - \sum (n_i \cdot C_{p,i})_{\text{исх}}. \quad (13)$$

Зависимости теплоемкостей от температуры использовали в виде эмпирических выражений [5]:

$$C_p = a + bT - c/T^2. \quad (14)$$

Для реакции (2)

$$\Delta C_p = -1.49 + 2 \cdot 10^{-3}T + 0.765 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

В случае реакции (1) имеют место фазовые переходы в оксиде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 950 К и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 1050 К)\*\*, которым отвечают энтальпии превращения  $\Delta H_{\alpha\beta} = 669$  Дж/моль и  $\Delta H_{\beta\gamma} = 0$  [5]. С учетом этого найдем для реакции (1) при  $T > 1050$  К:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{950} \Delta C_p(1) dT + \frac{1}{3} \Delta H_{\alpha\beta} + \int_{950}^{1050} \Delta C_p(2) dT + \int_{1050}^T \Delta C_p(3) dT; \quad (15)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{950} \frac{\Delta C_p(1)}{T} dT + \frac{1}{3} \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}} + \int_{950}^{1050} \frac{\Delta C_p(2)}{T} dT + \int_{1050}^T \frac{\Delta C_p(3)}{T} dT, \quad (16)$$

где  $\Delta C_p(1) = -0.779 + 3.367 \cdot 10^{-3}T - 0.246 \cdot 10^5 T^{-2}$ ,

\* Высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии заимствовали из работ [5–7].

\*\* В литературе [8] встречается иное обозначение фазовых переходов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ ); мы используем широко известное обозначение в алфавитном порядке  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  [5, 9, 10].

Т а б л и ц а 1

Зависимость энергии Гиббса (кДж) реакции образования  $MnFe_2O_4$ , ионных превращений и процесса смешения от температуры

T, K	$\Delta G_T^0$ (обр.) реакции (3)		$\Delta G_T^0$ (и.п.) реакции (1)		$\Delta G_T^0$ (см.) процесс (6)		$\Delta, \%$	
	Прибли- жение (8) I	Точный расчет (7) II	Прибли- жение (8) III	Точный расчет (7) IV	I – III	II – IV	$\frac{I-III}{II} \cdot 100$	$\frac{III-IV}{IV} \cdot 100$
298	-21.36	-21.36	-32.02	-32.02	10.66	10.66	0	0
400	-21.87	-21.86	-31.50	-31.50	9.63	9.64	-0.05	0
500	-22.37	-22.58	-30.93	-30.98	8.56	8.40	-0.93	-0.16
500	-22.87	-23.78	-30.40	-30.54	7.53	6.76	-3.83	-0.46
700	-23.37	-25.17	-29.86	-30.23	6.49	5.06	-7.15	-1.22
800	-23.87	-26.30	-29.35	-29.97	5.48	3.67	-9.24	-2.07
1000	-24.87	-27.78	-28.26	-29.92	3.39	2.14	-10.48	-5.55
1100	-25.37	-28.60*	-27.75	-29.80	2.38	1.20	-11.29	-6.88
1200	-25.87	-29.30*	-27.19	-29.70	1.32	0.40	-11.70	-8.45
1250 ( $T_Z$ )	-26.20	-29.67*	-26.90	-29.67	0.70	0	-11.70	-9.34
1325 ( $T_Z$ )	-26.50	-30.30*	-26.50	-29.62	0	-0.68	-12.54	-10.53
1350	-26.62	-30.50*	-26.39	-29.59	-0.23	-0.91	-12.72	-10.81
1520 ( $T_C$ )**	-27.47	-31.75*	-25.48	-29.51*	-1.99	-2.24	-13.48	-13.66
1700	-28.37	-33.15*	-24.50	-29.42*	-3.87	-3.73	-14.42	-16.72
$\Delta, \%$ ***	28.60	48.64	-20.42	-7.84	—	—	—	—

\* Значение найдено линейной экстраполяцией; \*\* температура синтеза  $MnFe_2O_4$ ; \*\*\*  $\Delta, \% = \frac{\Delta G_{T_c}^0 - \Delta G_{298}^0}{\Delta G_{298}^0} \cdot 100\%$ .

$$\Delta C_p(2) = 3.391 - 2.833 \cdot 10^{-3} T + 0.937 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

$$\Delta C_p(3) = 1.961 - 2.246 \cdot 10^{-3} T + 0.937 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В табл. 1 представлены результаты расчетов энергий Гиббса реакции образования  $MnFe_2O_4$  (3), реакции происходящих при этом оксидных (ионных) превращений (1) и процесса смешения оксидов (6) в интервале 298—1700 К, а в табл. 2 — энергии Гиббса реакции ионных превращений (2) в интервале 298—1400 К. Поскольку справочные данные ограничены температурами, которые ниже температур синтеза  $MnFe_2O_4$  и  $NiMn_2O_4$  (1520 и 1085 К соответственно), значения энергии Гиббса при температурах синтеза были найдены экстраполяцией данных, вычисленных по уравнению (7). При этом для реакции (1) экстраполировали линейную зависимость в интервале 1050—1350, для (3) — 800—1000, а для (2) — 298—800 К.

Нелинейные изменения температурных зависимостей  $\Delta G_T^0$  (обр.) в области 500—700 К и  $\Delta G_T^0$  (и. п.) в области 850—1000 К (табл. 1) обусловлены соответственно магнитным разупорядочением  $MnFe_2O_4$  [7] и фазовым переходом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [5].

Данные табл. 1, 2 показывают, что значения  $\Delta G_T^0$  (и.п.), найденные для температур синтеза шпинелей точным расчетом по уравнению (7), отличаются от величин, вычисленных по приближенному уравнению (8), для реакции (1) на 13.66, а (2) — на 1.08 %. Значительно большее отклонение приближенных значений от точных в расчетах  $\Delta G_T^0$  (и.п.) реакции (1) объясняется неучетом при расчете по уравнению (8) теплоты полиморфного превращения  $Fe_2O_3$ . Однако и в этом случае разница составляет малую величину, поэтому приближение  $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 = T \cdot \Delta S_{298}^0$  является достаточным для расчетов энергии Гиб-

Т а б л и ц а 2

**Зависимость энергии Гиббса (кДж) реакции ионных превращений  $0.5\text{MnO} + 0.5\text{MnO}_2 = 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$  (2) от температуры**

T, K	$\Delta G_T^0$ (и.п.) реакции (2)		$\Delta, \% = \frac{I - II}{II} \cdot 100$
	Приближение (8) I	Точный расчет (7) II	
298	-26.23	-26.23	0
400	-26.11	-26.10	0.04
500	-26.00	-25.96	0.15
600	-25.89	-25.84	0.19
800	-25.65	-25.48	0.67
1000	-25.42	-25.18*	0.95
1085 ( $T_C$ )**	-25.32	-25.05*	1.08
1200	-25.19	-24.90*	1.16
1400	-24.96	-24.63*	1.34
$\Delta, \%$ ***	-3.47	-4.50	—

\* Значение найдено линейной экстраполяцией; \*\* температура синтеза  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ; \*\*\*  $\Delta, \% = (\Delta G_T^0 - \Delta G_{298}^0) \cdot 100 / \Delta G_{298}^0$ .

бса реакций ионных превращений при температурах синтеза шпинелей и выводов о направлении их протекания. В случае необходимости можно провести точный расчет по уравнению (7), поскольку 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.

Важно, что температурная зависимость  $\Delta G_T^0$  (и.п.) для обеих реакций не слишком значительна:  $\Delta G_T^0$  (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 (4.5 %). Это подтверждает доминирующую роль энтальпийной составляющей энергии Гиббса ионных превращений. Отсюда следует, что о направлении протекания ионных превращений в шпинельных оксидах в первом при-

ближении можно судить по величине изменения энтальпии в этих процессах.

Температурную зависимость  $\Delta G_T^0$  (обр.) реакции образования шпинели  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (3), рассчитанную по уравнению (7) и по приближенному уравнению (8), иллюстрируют данные табл. 1. При повышении температуры от 298 до 1520 К изменение  $\Delta G_T^0$  (обр.) (уравнение (7)) составляет 48.6 %. При температуре синтеза величина  $\Delta G_T^0$  (обр.), соответствующая уравнению (8), отличается от значения  $\Delta G_T^0$  (обр.), рассчитанного по точному уравнению (7), на 13.5 %. Примечательно, что при этом значения энергии смешения  $\Delta G_T^0$  (см.), найденные по разностям величин  $\Delta G_T^0$  (обр.) –  $\Delta G_T^0$  (и.п.), рассчитанных для температуры синтеза по приближенному и точному уравнениям, практически совпадают (табл. 1). Это обстоятельство позволяет находить достаточно достоверные значения  $\Delta G_T^0$  (см.) по  $\Delta G_T^0$  (обр.) и  $\Delta G_T^0$  (и.п.), определенным по приближенному уравнению (8).

Кроме того, из табл. 1 видно, что точка (температура)  $T_Z^*$  является весьма характерной, так как она расположена ниже температуры синтеза шпинели и в ней  $\Delta G_T^0$  (и.п.) =  $\Delta G_T^0$  (обр.), а  $\Delta G_T^0$  (см.) = 0. В области этой точки  $\Delta G_T^0$  (см.) меняет знак. Выше температуры  $T_Z$   $\Delta G_T^0$  (см.) становится отрицательной и содействует протеканию процесса образования шпинели. При температуре синтеза  $\Delta G_T^0$  (обр.) и  $\Delta G_T^0$  (и.п.) имеют одинаковый знак и указывают на одно и то же направление протекания соответствующих им процессов.

О направлении реакции (5) образования соединения  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  при температуре синтеза можно судить (с учетом установленных закономерностей при термодинамическом анализе реакций (1) и (3)) по  $\Delta G_T^0$  (и.п.) реакции (2). Поскольку  $\Delta G_T^0$  (и.п.) реакции (2) имеет слабую температурную зависимость и значительную отрицательную величину за пределами температуры синтеза (табл. 2), а точка  $T_Z$ , при которой  $\Delta G_T^0$  (обр.) =  $\Delta G_T^0$  (и.п.), располагается ниже ее (табл. 1), то реально считать, что при температуре синтеза  $\Delta G_T^0$  (обр.) и  $\Delta G_T^0$  (и.п.) имеют отрицательные величины, указывающие на одно и

\* Температура (точка)  $T_Z$  присуща только твердым растворам, содержащим металлы с переменной валентностью; впервые обнаружена М.А.Зиновиком [11].

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.

**РЕЗЮМЕ.** З метою фізико-хімічного обґрунтування термодинамічного методу прогнозування властивостей шпинелей проведено термодинамічний аналіз процесу утворення оксидів у системі Ni—Mn—Fe—O в інтервалі 298—1700 К. Показано, що цей процес включає в себе реакцію іонних перетворень і процес зміщення; наближення  $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$  є достатнім для розрахунків при температурі синтезу шпинелей  $T_C$  енергії Гіббса реакцій іонних перетворень  $\Delta G_T^0$  (і.п.) і висновків про напрямок їх протікання. Встановлено, що енергія зміщення  $\Delta G_T^0$  (зм.) =  $\Delta G_T^0$  (утв.) –  $\Delta G_T^0$  (і.п.) і з достатньою точністю може бути визначена при  $T_C$  по  $\Delta G_T^0$  (утв.) і  $\Delta G_T^0$  (і.п.), розрахованим по вказаному наближенню; при температурі  $T_Z$ , що лежить нижче  $T_C$ ,  $\Delta G_T^0$  (зм.) = 0; в області  $T_C$   $\Delta G_T^0$  (зм.) < 0 і співпадає по знаку з  $\Delta G_T^0$  (і.п.), тому напрямок процесу можна встановити по напрямку реакцій іонних перетворень.

**SUMMARY.** With the aim of physico-chemical grounding of thermodynamic process of spinel properties prognosis we have done thermodynamic analysis of spinel oxides forming process in Ni—Mn—Fe—O system withing 298—1700 K limits. It was show the process comprises ions conversion reaction and blending process; approach  $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$  is sufficient enough for calculations under spinel synthesis temperature  $T_C$  of Gibbs energy for ion transformation reactions  $\Delta G_T^0$  (i.t.)

Кировоградский национальный технический университет

and conclusions on the way of their running. It was found that blending energy  $\Delta G_T^0$  (bl.) =  $\Delta G_T^0$  (fm.) –  $\Delta G_T^0$  (i.t.) and may be determined rather exactly under  $T_C$  under  $\Delta G_T^0$  (f.) and  $\Delta G_T^0$  (i.t.) calculated under given approach under  $T_Z$  temperature that is below  $T_C$ .  $\Delta G_T^0$  (bl.) = 0; withing limits  $T_C$   $\Delta G_T^0$  (bl.) and agrees to the sign  $\Delta G_T^0$  (i.t.), so the way of the process may be set by the direction of the ion transformation reactions.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Зиновик Е.В.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 81—87.
2. *Зиновик М.А., Стеценко О.С., Зиновик О.В. та ін.* // Звіт про держбюджетну НДР, № Д.Р. 0106U000982. -Кировоградський національний технічний університет, 2007.
3. *Зиновик Е.В.* Дис. ... канд. хим. наук. -Кировоград, 2009.
4. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. -М.: Химия, 1969.
5. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, карбидов и нитридов. -М.: Металлургия, 1965.
6. *Глушко В.П.* Термические константы веществ: Справочник в 10-ти выпусках. -М.: АН СССР, ВИНТИ, 1972 (Вып. VI) и 1974 (Вып. VII).
7. *Резницкий Л.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1974. -10, № 3. -С. 447—479.
8. *Кнуныц И.Л.* Химическая энциклопедия. В 5 т. / Ред. И.Л.Кнуныц и др. -М.: Совет. энциклопедия, 1990. -Т. 2. -С. 131.
9. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ: Справочник. -Л.: Химия, 1977.
10. *Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш.* Ферриты. -Л.: Энергия, 1968.
11. *Зиновик М.А.* // XVIII Укр. конф. з неорган. хімії: тези доп. -Харків, 2011. -С. 243.

Поступила 21.11.2011