

Я.О. Шабловський

Вплив поліморфізму на високотемпературну реакційну здатність кристалів в неізобаричних умовах

*Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого
Білорусія, 246746, м. Гомель, просп. Октябрю, 48; e-mail: shablov@gstu.by*

Досліджений вплив високотемпературного поліморфізму кристалічних речовин на їх термохімічні характеристики в неізобаричних умовах. Проведений термодинамічний аналіз ґрунтується на розвиненій в роботі феноменологічній моделі, згідно якої поліморфний кристал розглядається як двохпідґраткова система, що складається з "не схильного" до поліморфізму кістяку і підґратки ключових структурних елементів, з перебудовою якої пов'язана перебудова структури в цілому. Вживання цієї моделі дозволило отримати аналітичні вирази для неізобаричних температурних залежностей молярної ентропії і приросту молярної ентальпії поліморфних кристалів при підвищених температурах. Запропоновані наближені формули, що дозволяють оцінити термохімічні характеристики високотемпературних модифікацій поліморфних кристалів та визначити напрям бароіндуцированого процесу з їх участю. Дано рекомендації щодо проведення цих розрахунків на основі експериментальних даних про теплове розширення.

Ключові слова: термохімічні розрахунки, термохімічні характеристики, твердофазне перетворення, неізобаричні умови, поліморфізм.

Стаття постуила до редакції 01.06.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

При розрахунку гетерогенних і особливо твердофазних реакцій дії тиску звичайно надається другорядне значення: у явному вигляді враховують лише парціальні тиски газоподібних компонентів реакційної суміші, а для твердих фаз тиск традиційно вважають стандартним [1,2]. Дослідження твердофазних перетворень в нестандартних (особливо, неізобаричних) умовах порівняно небагаточисельні. У сучасній хімії твердого тіла склалися два основні напрями цих досліджень. Перший напрям знаходиться в річищі механохімії: тиск розглядається як чинник посилення міжгранулярних взаємодій в суміші твердих речовин [3]. Другий напрям включає дослідження впливу тиску на природу і концентрацію дефектів кристалічної структури [4].

Окрім згаданого, при оцінці реакційної здатності твердих фаз слід також враховувати, що тиск визначає структурні трансформації речовини, причому бароіндуцировані мікротрансформації структури (зміни валентних кутів і міжатомних відстаней) можуть завершуватися макротрансформацією – поліморфним перетворенням, яке незрідка супроводжується зміною характеру хімічних зв'язків. Сказане добре відоме, проте до теперішнього часу теоретичне

дослідження впливу поліморфізму на реакційну здатність не проводилося. Ідейну основу фундаментального вирішення вказаної проблеми здатний скласти кристалоквазіхімічний метод, описаний в роботі [5]. Нами позначена проблема розглянута з прикладної точки зору: це дослідження орієнтоване на коректування термодинамічного розрахунку високотемпературної реакції за участю твердих фаз з обліком їх поліморфізму та нестандартних (неізобаричних) умов протікання реакції.

I. Теоретичний аналіз

При термохімічних розрахунках зазвичай використовують вирази температурних залежностей молярної ентропії S речовини і приросту її молярної ентальпії H у вигляді [1]

$$S_T = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT, \quad \Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p dT, \quad (1)$$

де T – температура, C_p – ізобарна теплоємність, а верхній індекс $^{\circ}$ тут і далі відносить відповідні величини до стандартного тиску $p = p^{\circ} = 101.325 \text{ кПа}$;

ΔH_{298}° для елементів приймається рівним нулю. При підвищенні температури до деякого порогового

значення $T = T_l$ кристалічна речовина може зазнати поліморфне перетворення. В такому разі рівняння (1) мають силу лише при $T < T_l$; при $T > T_l$ повинні використовуватися рівняння

$$S_T = S_{T_l}^o + \int_{T_l}^T \frac{C_p}{T} dT, \quad \Delta H_T = \Delta H_{T_l}^o + \int_{T_l}^T C_p dT. \quad (2)$$

З (1), (2) видно, що для розрахунку термодинамічних характеристик кристалічної речовини в нестандартних умовах необхідне знання температурної залежності ізобарної теплоємності C_p при відповідному значенні тиску $p > p^o$. Оскільки навіть в найбільш обширних довідкових виданнях [6, 7] такі відомості відсутні, отримаємо вираз цієї залежності теоретичним шляхом.

Відмічено [8], що твердофазні перетворення розвиваються так, щоб конфігурація атомів вихідної фази в основних рисах зберігалася в новій фазі. Згадана структурна спадкоємність вказує на те, що в структурі всякої поліморфної речовини виділяються "не схильний" до поліморфізму кістяк і підгратка ключових структурних елементів (КСЕ), з перебудовою якої пов'язана перебудова структури в цілому.

Для опису теплового розширення кістяку скористаємося загальноприйнятими модельними уявленнями [9]: отождосимо теплові коливання структурних одиниць кістяку кристала з N атомів з коливаннями mN гармонійних осциляторів, власні частоти f яких утворюють безперервний спектр, що задовольняє співвідношенню

$$0 < f \leq \bar{f}. \quad (3)$$

Підгратка КСЕ *a priori* володіє певною відособленістю від кістяку. Керуючись цим, вважаємо, що при високих температурах підгратка КСЕ кристала, що складається з N атомів, є енергетично еквівалентною сукупності hN гармонійних осциляторів з частотою f_l , причому величини η і f_l для різних модифікацій різні:

$$h|_{T < T_l} = h', \quad h|_{T > T_l} = h''; \quad f_l|_{T < T_l} = f_l', \quad f_l|_{T > T_l} = f_l''. \quad (4)$$

Додатково припускаємо, що значення h' і h'' суть константи кристала (при ізоструктурних перетвореннях $h' = h''$), а характеристичні частоти лінійно залежать від тиску:

$$\bar{f} = \bar{f}_0 + \bar{x} p; \quad f_l' = f_l'' + x' p; \quad f_l'' = f_l'' + x'' p. \quad (5)$$

II. Результати та їх обміркування

Грунтуючись на прийнятих модельних

уявленнях, запишемо вирази для статистичної суми

$$Z = \exp \left[-3mN \left(\frac{s}{8T} + \frac{T^3}{s^3} \cdot F(\bar{g}) \right) \right] \quad (6)$$

сукупності mN гармонійних осциляторів з безперервним спектром частот (3) і для статистичної суми

$$Z_l = \left[\frac{e^{-\frac{b}{T}}}{1 - e^{-\frac{2b}{T}}} \right]^{hN} \quad (7)$$

сукупності hN гармонійних осциляторів, що здійснюють коливання з частотою f_l . Тут позначено:

$$F(\bar{g}) = \int_0^{\bar{g}} g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg; \quad s = \frac{2phf}{k_B}; \quad \bar{g} = \frac{s}{T};$$

$$g = \frac{2phf}{k_B T}; \quad b = \frac{phf_l}{k_B};$$

h – постійна Планка; k_B – постійна Больцмана. Скориставшись тим, що при високих температурах ($T \gg s$)

$$F(\bar{g}) \approx \frac{1}{3} \left(\frac{s}{T} \right)^3 \left[\ln \left(\frac{s}{T} \right) - \frac{1}{3} \right],$$

по відомій формулі

$$S = k_B \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

з (7) і (8) виразимо ентропію $[S]$ кістяку і ентропію S_l підгратки КСЕ:

$$[S] \approx mNk_B \left[\frac{4}{3} - \ln \left(\frac{s}{T} \right) \right]; \quad (8)$$

$$S_l = hNk_B \left[\frac{b}{T} (-1 + \coth(b/T)) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2b}{T}} \right) \right]. \quad (9)$$

Зважаючи на (5) з (8) та (9) отримуємо вираз, необхідний для підстановки у вихідні формули (1) чи (2):

$$C_p \approx k_B N \left[m + \frac{h(b_0 + b_x p)^2}{T^2} \left\{ \sinh \left(\frac{b_0 + b_x p}{T} \right) \right\}^{-2} \right], \quad (10)$$

де

$$b_0 = \frac{phf_0}{k_B}, \quad b_x = \frac{phx}{k_B}; \quad f_0|_{T < T_l} = f_0', \quad f_0|_{T > T_l} = f_0'';$$

$$x|_{T < T_l} = x', \quad x|_{T > T_l} = x''.$$

Використовуючи (10), остаточно отримуємо: при високих температурах

$$S_T = S_{T_l}^o + Nk_B \left(m \ln T + h \left[\frac{b_0 + b_x p}{T} \left(\coth \frac{b_0 + b_x p}{T} \right) - \ln \left(\sinh \frac{b_0 + b_x p}{T} \right) \right] \right), \quad (11)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1}^{\circ} + Nk_B \left(mT + h(b_0 + b_x p) \coth \frac{b_0 + b_x p}{T} \right), \quad (12)$$

де

$$S^{\circ} \Big|_{T < T_1} = S_{298}^{\circ}, \quad S^{\circ} \Big|_{T > T_1} = S_{T_1}^{\circ}; \quad \Delta H^{\circ} \Big|_{T < T_1} = \Delta H_{298}^{\circ}, \\ \Delta H^{\circ} \Big|_{T > T_1} = \Delta H_{T_1}^{\circ}.$$

Формули (11) і (12) дозволяють розрахувати для високотемпературних модифікацій кристалів значення їх молярної ентропії, приросту молярної ентальпії, а також приросту молярного термодинамічного потенціалу $G = H - TS$ при довільних значеннях температури і тиску. Із-за недостатньої експериментальної вивченості високотемпературного поліморфізму необхідні для такого розрахунку значення констант $S_{T_1}^{\circ}$, $\Delta H_{T_1}^{\circ}$ і $\Delta G_{T_1}^{\circ}$ доки удалося визначити лише для п'ятнадцяти простих речовин. Ці значення, отримані шляхом обробки літературних даних [6, 7, 10 – 19], приведені в таблиці.

Зважаючи на край обмежений об'єм наявних експериментальних даних про високотемпературні поліморфні модифікації кристалів первинне значення набуває визначення напряму бароіндуцированого процесу з їх участю: залежно від особливостей реакційної системи тиск може доповнювати термічну

$$S_T \approx S_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^T \frac{C_p^{\circ}}{T} dT + \Delta_p S_T, \quad \Delta H_T \approx \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^T C_p^{\circ} dT + \Delta_p H_T, \quad (15)$$

$$\Delta G_T \approx \Delta G_{T_1}^{\circ} + \Delta G_T^{\circ} + \Delta_p G_T, \quad (16)$$

де

$$\Delta G_T^{\circ} = \int_{298}^T C_p^{\circ} dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^{\circ}}{T} dT,$$

а баричні поправки $\Delta_p S_T$, $\Delta_p H_T$ і $\Delta_p G_T$ виражаються формулами

$$\Delta_p S_T = -V_{298}^{\circ} q T (p - p^{\circ}), \quad \Delta_p H_T = -\frac{V_{298}^{\circ} q T^2}{2} (p - p^{\circ}), \quad (17)$$

$$\Delta_p G_T = \frac{V_{298}^{\circ} q T^2}{2} (p - p^{\circ}). \quad (18)$$

З (16), (18) витікає, що підвищений тиск може надавати на реагент як активуючу дію ($\Delta_p G_T > 0$), так і пасивуючу дію ($\Delta_p G_T < 0$), причому у межах вжитого нами наближення (14) знак $\Delta_p G_T$ визначається знаком параметра q . У звичайних умовах ($298 \leq T < T_1$) коефіцієнт теплового розширення збільшується із зростанням температури, тобто $q > 0$. За точкою високотемпературного поліморфного перетворення у різних кристалічних речовин визначаються різні знаки параметра q

активацію реакції або протидіяти їй [3]. Оцінку ефекту, створеного тиском, можна виконати, ґрунтуючись на експериментальних даних про теплове розширення твердих компонентів реакційної суміші.

Справді, запишемо термодинамічну рівність

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right) = \\ = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial p} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) = -T V_{298}^{\circ} \frac{\partial a}{\partial T}, \quad (13)$$

де $a = \frac{1}{V_{298}^{\circ}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{-1}{V_{298}^{\circ}} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ – коефіцієнт

об'ємного теплового розширення, V – молярний об'єм. Маючи в своєму розпорядженні експериментальні значення α принаймні в двох температурних точках, можна застосувати апроксимацію

$$a \approx a^{\circ} + q(T - T^{\circ}), \quad (14)$$

де a° і q – константи, T° – деяка реперна температура ($T^{\circ} > T_1$). Тоді, скориставшись (13) та (14), для області $T > T_1$ із (2) знайдемо: при $p > p^{\circ}$

[20,21].

Для твердих тіл зазвичай вимірюється не a , а коефіцієнт лінійного теплового розширення \bar{a} уздовж якого-небудь кристалографічного напряму [20]. Тому при первинній обробці літературних експериментальних даних щодо високотемпературного теплового розширення кристалів замість (14) слід використовувати апроксимацію температурної залежності коефіцієнта лінійного теплового розширення

$$\bar{a} \approx \bar{a}^{\circ} + \bar{q}(T - T^{\circ}). \quad (19)$$

Кристали більшості простих речовин мають кубічну або одноосну (гексагональну, тетрагональну або тригональну) структуру [22]. Для кубічних кристалів

$$a = 3\bar{a}, \quad (20)$$

а для одноосних кристалів

$$a = \bar{a}_{\parallel} + 2\bar{a}_{\perp}. \quad (21)$$

Тут і далі нижній індекс \parallel відповідає лінійному тепловому розширенню уздовж головної кристалографічної осі, нижній індекс \perp – лінійному тепловому розширенню перпендикулярно цієї осі. Сірка, фосфор, галій, йод, уран і нептуній, а також поліморфні модифікації диспрозійу і тербію мають

Термохімічні константи простих речовин, що мають високотемпературний поліморфізм

Елемент	T_l , К	$S_{T_l}^{\circ}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta H_{T_l}^{\circ}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{T_l}^{\circ}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Be	1523	221,13	262,2	- 74,58
Ca	721	66,6	12,18	- 35,84
Co	696	54,1	11,63	- 26,02
Fe	1042	55,83	28,53	- 29,64
Gd	1535	121,44	43,81	- 142,6
Hf	2013	104,65	62,1	- 148,56
Ho	1701	133,68	53,37	- 174,02
Mn	990	37,96	24,22	- 13,36
Sc	1609	87,1	45,26	- 94,88
Tb	1560	131,2	49,93	- 154,74
Th	1638	106,16	46,93	- 126,96
Ti	1155	38,3	29,52	- 14,72
U	941	92,67	26,06	- 61,14
Y	1755	100,85	51,19	- 125,8
Zr	1136	81,86	29,45	- 63,54

ромбічну структуру [22, 23]. В такому разі

$$a = \bar{a}_X + \bar{a}_Y + \bar{a}_Z, \quad (22)$$

де \bar{a}_X , \bar{a}_Y і \bar{a}_Z – коефіцієнти лінійного теплового розширення уздовж кристалографічних осей. Потрібне для проведення розрахунків по формулах (15) - (18) значення параметра θ базової апроксимації (14) визначається з допомогою наступних виразів, що витікають з (20) – (22): для кубічних кристалів

$$q = 3\bar{q}, \quad (23)$$

для одноосних кристалів

$$q = \bar{q}_I + 2\bar{q}_L, \quad (24)$$

а для ромбічних кристалів

$$q_I = \bar{q}_{IX} + \bar{q}_{IY} + \bar{q}_{IZ}. \quad (25)$$

Висновки

Досліджений вплив високотемпературного поліморфізму кристалічних речовин на їх термохімічні характеристики в неізобаричних умовах. Проведений термодинамічний аналіз

ґрунтується на розвиненій в роботі феноменологічній моделі [див. формули (3) - (5)], згідно якої поліморфний кристал розглядається як двохпідґраткова система, що складається з "не схильного" до поліморфізму кістяку і підґратки ключових структурних елементів, з перебудовою якої пов'язана перебудова структури в цілому. Вживання цієї моделі дозволило отримати аналітичні вирази для неізобаричних температурних залежностей молярної ентропії і приросту молярної ентальпії поліморфних кристалів при підвищених температурах [формули (11) і (12)]. На підставі літературних експериментальних даних визначені константи $S_{T_l}^{\circ}$, $\Delta H_{T_l}^{\circ}$ та $\Delta G_{T_l}^{\circ}$ для деяких простих речовин, що мають високотемпературний поліморфізм [див. таблицю]. Запропоновані наближені формули (15)-(18), що дозволяють оцінити термохімічні характеристики високотемпературних модифікацій поліморфних кристалів та визначити напрям бароіндуцированого процесу з їх участю. Дано рекомендації щодо проведення цих розрахунків на основі експериментальних даних про теплове розширення [формули (14), (19) – (25)].

- [1] В.А. Киреев. *Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций*. Химия, М. (1975).
- [2] Ю.Д. Третьяков. *Твёрдофазные реакции*. Химия, М. (1978).
- [3] В.В. Болдырев. Механохимия и механическая активация твёрдых веществ // *Успехи химии*, **75** (3), сс. 203-216 (2006).
- [4] Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, І.В. Горічок, У.М. Писклинець. Термодинамічний розрахунок констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9** (2), сс. 583-589 (2008).
- [5] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхімічная модель исследований в химии твёрдого тела // *Неорганические материалы*, **28** (9), сс. 1913-1917 (1992).
- [6] О. Кнакке, О. Kubaschewski, К. Hesselmann. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2nd edition. Volumes 1 & 2. Springer. (1991).

- [7] M. Binnewies, E. Milke. *Thermochemical data of elements and compounds*. 2nd edition. Wiley-VCH. (2002).
- [8] П.Д. Данков. Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия // *Известия сектора физ.-хим. анализа АН СССР*, **16** (1), сс. 82-95 (1943).
- [9] М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов. Динамика и термодинамика кристаллической решётки. ИздАТ, М. сс. 113-132 (2002).
- [10] В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Металлургия, М. (1989).
- [11] R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser, K. Kelley. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. Ed. P.Hultgren. *American Society for Metals: Ohio, Metals park*, (1973).
- [12] D. Wagman. The NBS tables of chemical thermodynamic properties // *Journal of physical and chemical reference data*, **11**, (2, Supplement) (1982).
- [13] М.А. Филянд, Е.М. Семенова. Свойства редких элементов. Металлургия, М. (1964).
- [14] С.Н. Ульянов. Термодинамические свойства щелочноземельных металлов при высоких температурах. *Автореф. дис. ... канд. техн. наук ИВТ АН СССР*, М. (1984).
- [15] M. Bran, R. Kohlhaas. Die spezifische Wärme von Eisen, Kobalt und Nickel im Bereich hoher Temperaturen // *Physica status solidi (b)*, **12** (1), pp. 429-444.
- [16] P. Desai. Thermodynamic properties of iron and silicon // *Journal of physical and chemical reference data*, **15** (3), pp. 967-983 (1986).
- [17] А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев. Thermal and kinetic properties of light rare earth metals near high temperature structural transition points // *Solid State Communications*, **56** (12), pp. 1065-1068 (1985).
- [18] А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева // *Теплофизика высоких температур*, **24** (3), сс. 493-499 (1986).
- [19] *Теплофизические свойства титана и его сплавов. Справочник*. Под ред. А.Е. Шейндлина. Металлургия, М. (1985).
- [20] С.И. Новикова. Тепловое расширение твёрдых тел. Наука, М. сс. 93-210 (1974).
- [21] *Thermal expansion of solids*. Ed. С.Но. ASM International (1998).
- [22] *Свойства элементов. Справочник*. Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. Ч. 1, сс. 48-59, (1976).
- [23] J. Cannon. Behavior of the elements at high pressures // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **3** (3), pp. 781-823 (1974).

Ya.O. Shablovskiy

Effect of Polymorphism on the High-Temperature Ability of Crystals in Terms Non-Isobar Conditions

Belarus, 246746, Gomel, Ave. Oktyabrya, 48; e-mail: shablov@gstu.gomel.by

Influence of high-temperature polymorphism of crystalline solids is studied in anisobaric conditions. The conducted thermodynamics analysis is based on the advanced phenomenological model in obedience to which a polymorphic crystal is examined as a two-sublattice system having inert bulk and sublattice of switching structural elements. Application of this model allowed to obtain analytical expressions for anisobaric temperature dependences of molar entropy and increase of molar enthalpy of polymorphic crystals at high temperatures. Approximate formulas for estimations of thermochemical characteristics of high-temperature polymorphic modifications are proposed and recommendations for conducting calculations with their aid are given.