

А.Д. ОСИПОВ, науч. сотруд., ННЦ ХФТИ

О ЗАВИСИМОСТЯХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ У НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ, И ДРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Показано, что энтальпии образования у ряда соединений элементов IV группы в значительной мере определяются эффективными потенциалами, включающими факторы зарядов и потенциалов ионизации атомов.

Ключевые слова: энтальпии образования соединений, элементы IV группы, эффективные потенциалы.

При изучении характеристик энтальпий образования различных соединений, энергий связи, температур хрупковязкого перехода (ХВП) используются различные методы, потенциалы межатомных взаимодействий, которые содержат много зависимостей, величин, полуэмпирические соотношения, подгоночные параметры [1 – 6].

В теории функционала плотности для энтальпий образования, полной энергии связи атомов E_a в соединениях применяется выражение:

$$E_a = T + U_{en} + U_{ee} + U_{nn}, \quad (1)$$

где T – полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа, U_{en} , U_{ee} – электрон-ядерная и электрон-электронная потенциальные энергии; U_{nn} – потенциальная энергия взаимодействия ядер.

Использование известных методов, потенциалов для определения энтальпий образования соединений, температур фазовых превращений в ряде случаев связано с значительными трудностями, и необходимо выяснение наиболее существенных факторов, зависимостей их от фундаментальных величин.

В работе [7] и других при определении характеристик, связанных с температурами хрупковязкого перехода (ХВП) T_x изменения напряжений течения T_m у некоторых силицидов металлов VI группы, использованы функционалы, содержащие комплекты атомных величин.

© А.Д. Осипов, 2014

Представляет интерес использование аналогичных зависимостей для определения других характеристик соединений.

Целями данной работы являются определение зависимостей энтальпий образования у некоторых соединений элементов IV группы и других материалов, от эффективных потенциалов, включающих комплексы атомно-электронных величин.

Для определения ряда характеристик материалов и, в частности, энтальпий образования соединений используются зависимости приближенного метода эффективных потенциалов (ЭП), аналогичные применяемым в работе [7] и других.

При этом учитываются модельные факторы зарядовые, энергоимпульсные, наноструктурные и другие, характерные значения величин, степени их влияния, определяющие необходимое приближение.

Математическая модель. Используются отмеченные и известные зависимости, в которых выделяются наиболее существенные факторы, аналогичные работе [7]. При этом расчетные энтальпии образования $-\Delta H_f^t$ у многих соединений $A_m B_n$ можно оценить из упрощенного выражения :

$$-\Delta H_f^t = f_{HA} H_A^t - f_{HB} H_B^t \pm f_{HAB} H_{AB}^t \quad (2)$$

где f_{HA} , f_{HB} , f_{HAB} – функции, учитывающие степени влияния, вклады соответствующих величин; $H_A^t = H_A U_A$, H_A – постоянная, кДж/моль; $U_A = V_z \cdot V_p \cdot V_d \cdot V_v \cdot V_e$; $V_z = \sum_i f_{zi} Z_i + \Delta V_z$, где Z_i – числа электронов связи Z_b и зарядовые числа атомов Z_a ; $V_p = \sum_i f_{pi} P_i$, где $P_i = I_{vi}/I_{ki}$, $I_{vi} \approx I_i$, I_i – i -й потенциал ионизации атомов, eV [8]; I_{ki} – величины, аналогичные I_{vi} ; f_{zi} , f_{pi} – функции, аналогичные f_H ; V_e , ΔV_z , ΔV_p – дополнительные составляющие; V_v – числа связей.

В ряде простых случаев основной вклад в ΔH_f^t определяется произведением составляющих для атомов А и В:

$$V_z \cdot V_p = (f_{zi} \cdot Z_a^\alpha \cdot f_{pi} \cdot I_{vi} / I_{ki})^{0,5},$$

где $V_d = d_o / d_e$, d_e – межатомные расстояния, нм [8 – 10]; $d_o = 0,1$ нм; $\alpha \approx 0,7$.

В таблице приведены рассчитанные по формуле (2) $-\Delta H_f^t$ и известные $-\Delta H_{f298}$ [10] энтальпии образования некоторых соединений $A_m B_n$, содержащих элементы IV группы.

Таблица – Расчетные ($-\Delta H_f^t$ (2)) и известные ($-\Delta H_{f298}$ [10]) энтальпии образования у некоторых соединений $A_m B_n$, кДж/моль

Материал	(2)	[10]	δ , %
TiC	200	190	+6
ZrC	210	190	+10
HfC	290	339	-17
SiCl ₄	510	628	-23
TiCl ₄	880	806	+9
ZrCl ₄	1070	963	+11
HfCl ₄	1150	1068	+8
TiF ₄	1340	1540	-15
ZrF ₄	1460	1863	-27
HfF ₄	1620	1821	-12

При вычислениях $-\Delta H_f^t$ по формуле (2) использованы следующие значения величин: $H_A = 2$ кДж/моль, $I_{ki} = I$. Величины I_{vi} определяются с учетом электронных конфигураций атомов и корректирующих факторов аналогично работе [7]. f_{zi}, f_{pi}, f_{HA} близки 1; другие составляющие в (2) малы.

Комплекты функций эффективных потенциалов выражения (2) связаны также с температурами плавления у ряда соединений.

Выделяя наиболее существенные факторы, расчетные температуры плавления T_m^{tc} у ряда соединений $A_m B_n$ можно оценить из упрощенного выражения:

$$T_m^{tc} = f_{m1} T_{m1} U_{m1} + f_{m2} T_{m2} U_{m2} \pm \Delta T_m, \quad (3)$$

где $f_{m1}, f_{m2}, (f_{mi})$ – функции, аналогичные f_{HA} ; $T_{m1}, T_{m2}, (T_{mi})$ – постоянные, К; ΔT_m – малая величина.

Величины U_m и U_{mz} в (3) такие же, как и U_a в выражении (2), или близкие к ним с учетом корректирующих параметров. По формуле (3) для некоторых силицидов получены следующие отношения расчетных температур плавления соединений T_{mc}^{tc} к известным температурам T_{mc}^c : $T_{mc}^{tc}/T_{mc}^c = 2400/1773$ у $TiSi_2$, $2500/1953$ – $ZrSi_2$, $2400/2170$ – $HfSi_2$.

Выводы. В результате показано, что полученные выражения позволяют определить новые зависимости энтальпий образования у ряда соединений элементов IV группы. Аналогичные зависимости определяют также другие характеристики у ряда материалов.

Список литературы: 1. Самсонов Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с. 2. Марч Н. Теория неоднородного электронного газа / [Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта и др.]; под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – [пер. с англ. Ю.Е. Лозовика и др.]. – М.: Мир, 1987. – 400 с. 3. Шпатковская Г.В. Квазиклассическая модель строения вещества / Г.В. Шпатковская // УФН. – 2012. – Т. 182, № 5. – С. 457 – 494. 4. Собко А.А. Термодинамическое обоснование эвристических выражений для теплоты перехода фазовых превращений первого рода / А.А. Собко // ДАН. – 2007. – Т. 417, № 3. – С. 326 – 327. 5. Собко А.А. Вычисление молярной теплоты плавления / А.А. Собко // ДАН. – 2007. – Т. 412, № 3. – С. 328 – 333. 6. Lockwood K.G. Effect of moisture on the self-healing of vitreous silica under irradiation / K.G. Lockwood, S.H. Garofalini // J. of Nucl. Materials. – 2010. – Vol. 400. – P. 73 – 78. 7. Осипов А.Д. Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов / А.Д. Осипов // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 88 – 91. 8. Свойства элементов: справочник в 2-х ч. / Под ред. Г.В. Самсонова. – [2-е изд., доп. и перераб.]. – М.: Металлургия, 1976. – Ч. 1: Физические свойства. – 1976. – 600 с. 9. Физические величины: справочник / Под ред. М.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с. 10. Краснов К.С. Молекулярные постоянные неорганических соединений: справочник / [К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бабкова и др.]; под ред. К.С. Краснова. – Л.: Химия, 1979. – 448 с.

References: 1. Samsonov G.V. Silicides / G.V. Samsonov, L.A. Dvorina, B.M. Rud'. – M.: Metallurgiiia, 1979. – 272 p. 2. March N. The theory of the inhomogenous electron gas / [N. March, V. Kohn, P. Vashishta et al.]; ed. by S. Lundqvist, N. March. – [transl. from English by Iu.E. Lozovik et al.]. – M.: Mir, 1987. – 400 p. 3. Shpatkovskaia G.B. The quasiclassical model of matter structure / G.B. Shpatkovskaia // Physics-Uspekhi. – 2012. – Vol. 182, № 5. – P. 457 – 494. 4. Sobko A.A. The thermodynamic substantiation of heuristic expressions for transition heat for first order transitions / A.A. Sobko // Doklady Physics. – 2007. – Vol. 417, № 3. – P. 326 – 327. 5. Sobko A.A. Calculation of molar fusion heat / A.A. Sobko // Doklady Physics. – 2007. – Vol. 412, № 3. – P. 328 – 333. 6. Lockwood K.G. Effect of moisture on the self-healing of vitreous silica under irradiation / K.G. Lockwood, S.H. Garofalini // J. of Nucl. Materials. – 2010. – Vol. 400. – P. 73 – 78. 7. Osipov A.D. Embrittle-duc-

tile transition in silicides of refractory metals / *A.D. Osipov* // Powder metallurgy. – 1992. – № 9. – P. 88 – 91. **8.** Properties of elements: ref. book in 2 parts / Ed. by *G.V. Samsonov*. – [2nd ed., enlarged and corr.]. – M.: Metallurgiya, 1976. – Part 1: Physical properties – 1976. – 600 p. **9.** Physical magnitudes: ref. book / Ed. by *M.S. Grigoriev, E.Z. Meilikhov*. – M.: Energoatomizdat, 1991. – 1232 p. **10.** *Krasnov K.S.* The molecular constants of inorganic compounds: ref. book / [*K.S. Krasnov, N.B. Filipenko, V.A. Babkova et al.*]; ed. by *K.S. Krasnov*. – L.: Khimiia, 1979. – P. 448.

Поступила в редакцию (Received by the editorial board) 14.05.14

УДК 669.018.539

О зависимостях энтальпий образования у некоторых материалов, содержащих элементы IV группы, и других характеристик / О.Д. ОСИПОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 148 – 152. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Показано, що ентальпії утворення в низці сполук елементів IV групи значною мірою визначаються ефективними потенціалами, що формуються чинниками зарядів та потенціалів іонізації атомів.

Ключові слова: ентальпії утворення сполук, елементи IV групи, ефективні потенціали.

UDC 669.018.539

On dependences of formation enthalpy in some materials containing elements of the IV group and other features / A.D. OSIPOV // Visnyk NTU “KhPI”. – 2014. – № 27 (1070). – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnologiya ta ekologiya). – P. 148 – 152. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

It is demonstrated that the enthalpies of formation in a row of compounds of elements of the IV group are largely determined by effective potentials those including factors of charge and atomic ionisation potentials.

Key words: enthalpy of formation, elements of the IV group, compounds, effective potentials.