

УДК 546.763

©1995

ЭНТРОПИИ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Л.А.Резницкий

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
(Поступила в Редакцию 5 июля 1994 г.)

Средние энтропии плавления ΔS_m шестидесяти четырех металлов со структурами ОЦК, ГЦК и ГПУ вычислены статистической обработкой справочных термодинамических данных. Приблизительное постоянство ΔS_m отражает близость двух вкладов в энтропию плавления металлов, рассматриваемых как упаковки бесструктурных шаров, — изменения объема при плавлении и изменения координационного числа атомов металла.

Большинство элементов Периодической системы являются металлами в состоянии простого вещества. Термодинамические свойства элементов — ключевые величины, которые используются в теплофизических и термодинамических расчетах; поэтому корректный выбор этих величин имеет принципиальное значение для прикладных и фундаментальных исследований. В [1] на основании сравнительно небольшой выборки справочных данных по температурам и теплотам плавления некоторых тугоплавких *d*-металлов было сделано заключение о постоянстве энтропии плавления ΔS_m ОЦК-металлов (восемь элементов, $\overline{\Delta S_m} = 2.27 \pm 0.04 \text{ cal}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$) и ГЦК-металлов (восемь элементов, $\overline{\Delta S_m} = 2.32 \pm 0.03 \text{ cal}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$); для ГПУ-металлов (девять элементов) $\overline{\Delta S_m}$ не приведено.

Представляет интерес анализ всей совокупности экспериментальных данных по энтропиям плавления *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов, кристаллизующихся из расплава в структурах ОЦК, ГЦК и ГПУ. При этом определяющую роль в выборе энтальпий и температур плавления веществ играет качество справочной литературы, а также рекомендации, основанные на критическом анализе первичных экспериментальных данных, их точности и согласованности. И использованные в [1] источники термодинамической информации являются устаревшими и почерпнуты из литературы, не содержащей согласованных значений термохимических величин. В [1] отсутствуют также сведения по ΔS_m лантанидов и актинидов и в целом выбор металлов выглядит довольно искусственным. Это обстоятельство сужает ценность выводов работы [1].

В фундаментальном справочнике [2] на основании критического анализа всего массива первичных экспериментальных данных с учетом

точности методов и чистоты объектов приведены энтальпии атомизации, температуры и энтальпии фазовых переходов большинства химических элементов в состоянии простых веществ. Существенным отличием [2] от других справочников, которые были использованы в [1], является внутренняя согласованность термических констант веществ, а также наличие приложения «Симметрия и структурные типы кристаллических веществ», которое способствует выявлению обоснованных эмпирических и теоретических корреляций между термодинамическими и структурными свойствами веществ. Наконец, справочник [2] издан в рамках создания Государственной системы стандартизации справочных данных и полностью основан на значениях фундаментальных постоянных и ключевых термохимических величин. Поэтому целесообразно использовать данные [2] для установления корреляций между типом кристаллической структуры и энтропиями плавления металлов.

В табл. 1, 2 и 3 приведены энтропии плавления шестидесяти четырех металлов с ОЦК-, и ГПУ-структурами, равновесными расплаву (по данным [2]), и вычисленные средние энтропии плавления $\overline{\Delta S}_m$. Ошибка выражена среднеквадратичным отклонением. Следует отметить, что Sc и Y кристаллизуются из расплава в структуре ОЦК, а не ГПУ, как принято в [1], а ОЦК- структура Ti, Zr и Hf является равновесной с расплавом, и эти металлы нельзя отнести к группе ГПУ при вычислении ΔS_m , как это сделано в таблице в работе [1].

Металлы в таблицах расположены в последовательности *s, p, d, f*.

Очевидно, что в каждой группе металлов находятся элементы с различным типом электронной оболочки атома; при этом тип оболочки существенным образом не проявляется в энтропиях плавления, которые в пределах ошибок измерения (в основном энтальпий плавления $\pm 10-20\%$) остаются приблизительно постоянными. Например, ΔS_m Hf и Eu составляют $2.00 \text{ cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, в то время как температуры их плавления различаются больше чем вдвое, составляя 2500 и 1099 К [2] соответственно. Энтропии плавления щелочных металлов и циркония близки, а температуры плавления различаются в 6-7 раз, составляя 300-370 К для Na...Cs и 2128 К для Zr. Число таких примеров можно увеличить. Некоторое исключение представляют высокие ΔS_m Mo и W, равные 3.01 ± 0.50 и $3.98 \pm 0.80 \text{ cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ (основной вклад в эти погрешности вносят ошибки в определениях энтальпии плавления, равные 0.5 и 3.0 kcal/mol), а также низкие ΔS_m La и Ce. В [1] отклонения от вычисленных средних значений ΔS_m объяснялись наличием примесей кислорода в металлах и трудностью получения их в чистом виде, однако даже для небольшого числа рассмотренных металлов конкретная аргументация отсутствовала.

Сравнение средних значений $\overline{\Delta S}_m$ для ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-металлов (1.84 ± 0.53 , 2.24 ± 0.22 и $2.32 \pm 0.27 \text{ cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ соответственно) приводит к выводу о том, что существенных расхождений между ΔS_m металлов с различными структурами, равновесными расплаву, нет. Близость $\overline{\Delta S}_m$ металлов с ГЦК- и ГПУ-структурами, по-видимому, связана с одинаковым начальным состоянием атомов в кристаллической решетке с координационным числом 12 и близкими координационными числами атомов в расплаве вблизи температуры плавления. Меньшее среднее

Таблица 1

Энтропии плавления ОЦК-металлов ($\text{cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)

Металл	ΔS_m	Металл	ΔS_m
Li	1.58	Cr	2.31
Na	1.67	Mo	3.01
K	1.66	W	3.98
Rb	1.68	Mn	1.90
Cs	1.66	Fe	1.82
Fr	1.66	Ce	1.16
Sr	1.92	Pr	1.37
Ba	1.70	Nd	1.33
Ra	1.82	Sm	1.53
Tl	1.77	Eu	2.00
Sc	1.86	Gd	1.51
Y	1.51	Tb	1.58
La	1.24	Dy	1.55
Ti	1.85	Ho	1.67
Zr	1.64	Th	1.63
Hf	2.00	Pa	1.60
V	2.51	U	1.56
Nb	2.41	Np	1.36
Ta	2.53	Am	2.37

Примечание. $\overline{\Delta S_m} = (1.84 \pm 0.53) \text{ cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$.

Таблица 2

Энтропии плавления ГЦК-металлов ($\text{cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)

Металл	ΔS_m	Металл	ΔS_m
Ca	1.83	Pd	2.19
Al	2.76	Ag	2.19
Pb	1.90	Jr	2.32
Co	2.21	Pt	2.30
Ni	2.42	Au	2.24
Cu	2.28	Ac	2.27
Rh	2.30	Cm	2.16

Примечание. $\overline{\Delta S_m} = (2.24 \pm 0.22) \text{ cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$.

Таблица 3

Энтропии плавления ГПУ-металлов ($\text{cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)

Металл	ΔS_m	Металл	ΔS_m
Be	1.92	Re	2.31
Mg	2.20	Os	2.30
Zn	2.50	Lu	2.32
Cd	2.51	Er	2.65
Tc	2.30	Tm	2.22

Примечание. $\overline{\Delta S_m} = (2.32 \pm 0.27) \text{ cal}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$.

значение $\overline{\Delta S}_m$ ОЦК-металлов можно связать с меньшим координационным числом 8 в первой координационной сфере в кристаллическом состоянии и, следовательно, с меньшим изменением степени упорядоченности при плавлении. Следует отметить, что структура ОЦК в отличие от структур ГЦК и ГПУ не является плотноупакованной. Следующие 6 атомов за ближайшими 8 атомами в первой координационной сфере находятся на расстояниях, лишь незначительно (10–15%) превышающих расстояние металл–металл в первой координационной сфере в структуре ОЦК. Поэтому более верной является форма записи координационного числа для ОЦК-металлов в виде 8 + 6, т.е. координация «подтягивается» до координационного числа 12 в плотноупакованных структурах, хотя связи центрального атома с шестью удаленными атомами менее прочны, чем с ближайшими в кубическом окружении.

Координационные числа атомов металлов в расплаве независимо от структуры, равновесной с расплавом, составляют $9 \div 10$, а среднее значение, вычисленной для девятнадцати металлов, по данным [3], равно $9.95 \approx 10$. Изменение объема $\Delta V = (V_l - V_s)/V_s$ при плавлении рассматриваемых металлов составляет $3 \div 6\%$ независимо от структуры. Таким образом, вклад изменения энтропии плавления, связанной с изменением объема при плавлении, примерно одинаков для этих металлов. Поскольку изменение энтропии при фазовом переходе в конденсированном состоянии можно представить в виде суммы вкладов, связанных с изменением объема ΔS_V и изменением координационного числа $\Delta S_{c.n.}$ [4], то близость обоих факторов для металлов приводит к близким средним значениям $\overline{\Delta S}_m$ в каждой группе. Ранее отмечалось, что структурная детализация, учитывающая полиэдрическое описание твердых фаз, является оптимальной при сопоставлении термодинамических и структурных свойств координационных соединений [5].

Среднее значение $\overline{\Delta S}_m$ для трех рассмотренных структур $\overline{\Delta S}_m = (2.13 \pm 0.63) \text{ cal}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ (ошибка вычислена как $\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2}$) близко к значению $R = 1.99 \text{ cal}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. Таким образом, при отсутствии экспериментальных данных по энтальпиям плавления металлов со структурами ОЦК, ГЦК и ГПУ энтальпии плавления могут быть грубо ($\pm 30\%$) оценены по уравнению $\Delta H_m = (2.13 \pm 0.63)T_m$, cal/mol. Следует отметить, что вопрос об энтропиях плавления металлов рассмотрен только с точки зрения типа упаковок бесструктурных шаров. Вопросы, связанные с различными вкладами в термодинамику фазового перехода изменения электронной плотности при плавлении, заселенности гибридных орбиталей, межатомных расстояний и др., не являлись предметом публикации.

Список литературы

- [1] Турсунметов К.А. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 1. С. 223–226.
- [2] Термические константы веществ. Справочник: В 10 вып. / Под ред В.П.Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
- [3] Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов, 1986. 239 с.
- [4] Урусов В.С. // ДАН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 354–355.
- [5] Резницкий Л.А. // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 12. С. 2379–2382.