

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ЭНТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

А.Г. Рябухин

Расчеты по уравнениям предложенной математической модели адекватны результатам, приводимым в справочной литературе для элементов подгруппы ванадия и их оксидов. Энтропия состоит из двух слагаемых: ΔS_m (определяется массой частицы) и ΔS_{in} (определяется взаимодействием частиц). Аддитивными являются обратные значения ΔS_{in} с учетом объемных структурных постоянных.

Одной из важнейших термодинамических и теплотехнических характеристик веществ является энтропия. Ее изменение ΔS связано с «не конвертируемой теплотой». Наибольший теоретический и практический интерес представляет расчет энтропии веществ в конденсированном состоянии, так как в газовой фазе этот вопрос решен методами статистической физики.

Вычисления энтропии сложных веществ (в частности, оксидов) суммированием энтропий элементов или их инкрементов не дают результатов, согласующихся с экспериментами.

Отсюда следует необходимость создания математической модели определения энтропии кристаллических веществ.

«Энтропия твердого тела зависит от атомных весов составляющих его атомов и сил, действующих между этими атомами» [1]. Это высказывание 1921 года. К сожалению, автор не стал развивать идею взаимодействий в кристаллах, а пошел на поиски инкрементов, хотя в 1951 г он опубликовал эмпирическое уравнение для расчета энтропии одноатомных ионов в водном растворе в зависимости от его атомной массы и кристаллического радиуса по Л. Полингу.

В 1976 г. я уточнил численные значения коэффициентов в эмпирическом уравнении Латимера [2], но уравнение осталось эмпирическим с необоснованными теоретически коэффициентами и произвольными радиусами ионов и добавок к ним (к тому же эта сумма в квадрате, что противоречит физическому смыслу). Проблема ионных радиусов решена [3, 4], вскрыт физический смысл добавок [4]. Созданы согласующиеся с экспериментами математические модели расчетов термических характеристик ионов (s^2p^6) в водном и аммиачном растворах. Для ионов (s^2p^6) вопрос решен [4, 5]. Сделан шаг к нахождению термических данных ионов d – элементов [6, 7] в водном растворе.

В отношении кристаллического состояния пока создана только математическая модель расчета энтальпии кристаллической решетки [4]. Экскурс в историю необходим для лучшего понимания диалектики познания этих сложных вопросов.

Вернемся к высказыванию Латимера.

Примем

$$S = \Delta S_m + \Delta S_{in} , \quad (1)$$

ΔS_m – от mass – масса; ΔS_{in} – от interaction – взаимодействие.

Все дальнейшие расчеты отнесены к одному молю металла, энтропия в Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Частицы имеют одну степень свободы поступательного движения (вдоль пути взаимодействия), то есть

$$\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M , \quad (2)$$

M – относительная молекулярная (атомная) масса; $R = 8,31441$ – универсальная постоянная.

Математическая модель расчета ΔS_{in} еще не создана, однако для проверки справедливости ур. (1) используем следующее:

$$\Delta S_{in} = S - \frac{1}{2} R \ln M . \quad (3)$$

Расчет по ур. (14) – $\Delta S_{in}(\text{TaO}_2) = 39,032$ и $S(\text{TaO}_2) = 61,319$. Согласие расчетов по ур. (13) и (14) позволяет утверждать, что предложенная модель отвечает всем требованиям к математическим моделям физического процесса.

В табл. 4 и на рис. 3 приведены результаты расчетов по ур. (12)–(14) для оксидов тантала, для которых известны кристаллические структуры.

Взаимосвязь энтропии взаимодействия и электронной структуры, количества электронов и их ориентации, магнитной проницаемости и т.д. требует специального исследования.

Заключение

1. Предложена математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов.
2. Энтропия складывается из двух величин: ΔS_m (определяется массой частиц) и ΔS_{in} (определяется взаимодействием).
3. Обратная величина ΔS_{in} оксида равна сумме обратных значений ΔS_{in} кристаллообразующего и компонентов с учетом структурной постоянной.
4. Адекватность модели экспериментальным данным показана на примерах оксидов (дальтонитах и бертоллидах) ванадия, ниобия и тантала.
5. Показана возможность расчета энтропии образования оксидов произвольного состава.
6. Предсказательность модели подтверждена на примерах оксидов ванадия, ниобия и тантала.

Литература

1. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах/ Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 400 с.
2. Рябухин А.Г. Электрохимические и коррозионные свойства пористых электродов. – Челябинск: Южно-Ур. кн. изд., 1976. – 132 с.
3. Ryabukhin A.G. Effective ionic radii// Высокотемпературные расплавы. ЧНЦ УрО РАН. – 1996. – № 1. – С. 33–38.
4. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
5. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия катионов (s^2p^6) в водном растворе // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2000. – Вып. 2. – С. 32–35.
6. Рябухин А.Г. Координационные числа двухзарядных ионов 3d-элементов и их магнитная восприимчивость // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 3(20). – С. 23–25.
7. Рябухин А.Г. Энтальпия гидратации двухзарядных ионов 3d-элементов и их координационные числа // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 3(19). – С. 28–31.
8. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып.4(21). – С.38–42.
9. Рябухин А.Г. Расчет молярных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических бинарных соединений (бертолидов) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – № 8(24). – Вып. 4. – С. 134–141.
10. Рябухин А.Г., Стенников М. А. Теплоемкость кристаллических оксидов. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004. – 84 с.
11. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций/ Пер. с англ. – М.: ИИЛ, 1948. – 584 с.
12. Физический энциклопедический словарь/ Гл. редактор. Б.А. Введенский. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – Т.3. – 924 с.
13. Химическая энциклопедия/ Гл. редактор И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская энцикл., 1988. – Т.3. – 623 с.
14. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Metallurgia, 1965. – 240 с.
15. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 500 с.
16. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1966. – Т. 2. – 836 с.

17. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
18. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 242 с.
19. Некрасов Б.В. Курс общей химии. – Л.: Госхимиздат, 1952. – 972 с.
20. Краткая химическая энциклопедия/ Под ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энцикл., 1961. – Т.1. – 1262 с.
21. Термические константы веществ/ Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1974. – Вып. 7. – 343 с.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Кн. 2. (Т. 1). – 326 с.; 1982. – Кн. 2 (Т. 4). – 360 с.
23. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Metallургия, 1978. – 471 с.
24. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматиз, 1961. – 863 с.
25. Рябухин А.Г. Р-потенциал // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск, 1999. – Вып.3. – С. 23–25.
26. Рябухин А.Г. Способ согласования термических свойств веществ// Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск, 2000. – Вып.2. – С. 29–31.
27. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия электрона в водном растворе // ЖФХ. – 1977. – Т. LI. – № 4. – С. 968–969.

Поступила в редакцию 1 ноября 2005 г.