

УДК 541.11.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ БИНАРНЫХ КЛАСТЕРОВ ИЗ АТОМОВ НЕОДИНАКОВЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.К. Моисеев

e-mail: moiseev@imet.mplik.ru

Государственное Учреждение Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила 22 августа 2003 г.

По представлениям, развитым в работах [1—7], расплавы индивидуальных щелочных металлов (ЩМ) содержат атомы и самоассоциаты («малые» кластеры) $K + \text{ЩМ}_n$ ($n = 2 \div 5$); в газопаровой фазе сосуществуют летучие частицы ЩМ_m ($m = 1 \div 5$). Термодинамические свойства и функции ЩМ_m ($m = 1$ и 2), $K + \text{ЩМ}_1$ известны [8]; летучих ЩМ_m ($m = 3 \div 5$) и $K + \text{ЩМ}_n$ ($n = 2 \div 5$) рассчитаны и представлены в работах [3, 4, 7]. С использованием этой информации, методологии термодинамического моделирования [9] и модели идеальных растворов продуктов взаимодействия [10] в результате компьютерных экспериментов [1—7] установлена возможность существования в модельных расплавах индивидуальных ЩМ атомов и «малых» кластеров ($n = 2 \div 5$); выявлены интересные закономерности изменения объемных и поверхностных составов и свойств жидких фаз; показано, что полученные результаты не противоречат известным данным [11—13].

При изучении равновесных характеристик расплавов бинарных систем ЩМ термодинамической информации о летучих и конденсированных кластерах индивидуальных ЩМ явно недостаточно, поскольку известно, что в парах над расплавами обнаружены соединения LiNa, LiK, LiRb, LiCs, NaK, NaRb, NaCs, KRb, KCs и RbCs (их термодинамические свойства и функции известны и приведены в [8]). Конденсированных соединений указанного состава на соответствующих диаграммах бинарных систем ЩМ не обнаружено [14—16]. Логично предполагать, как это сделано и ранее (см. например [7]), что появление упомянутых соединений (далее — летучих смешанных двойных кластеров — ЛСДК) над расплавами бинарных смесей ЩМ является следствием существования в конденсированной среде подобных образований (далее — конденсированных смешанных двойных кластеров — КСДК), их последующим испарением и переходом в газопаровую фазу. Образование ЛСДК из атомов разного сорта в газовой фазе представляется крайне маловероятным. Сведений о термодинамических свойствах КСДК ЩМ нами не обнаружено, по-видимому, потому, что эти образования считаются метастабильными. Целью настоящей работы являлось оценка их основных термодинамических свойств и термодинамических функций.

Для расчета стандартной энтальпии образования (ΔH_{298}° , СЭО) использован метод Биркенгейма, основанный на правиле полусумм Менделеева (см. например [17]) и соотношение, предложенное ранее в [3]. Поясним их применение на примере СЭО $K + \text{LiNa}$.

Согласно методу Биркенгейма

$$\text{СЭО} \approx \left[\Delta H_{298}^\circ (K + \text{Li}_2) + \Delta H_{298}^\circ (K + \text{Na}_2) \right] \cdot 0,5. \quad (1)$$

Согласно [3]

$$\frac{CЭО(LiNa)}{CЭО(K + LiNa)} \approx \frac{CЭО(Li_2)}{CЭО(K + Li_2)} \approx \frac{CЭО(Na_2)}{CЭО(K + Na_2)}, \quad (2)$$

$$CЭО(K + LiNa) \approx \frac{CЭО(LiNa) \cdot CЭО(Li_2)}{CЭО(K + Li_2)} \approx \frac{CЭО(LiNa) \cdot CЭО(Na_2)}{CЭО(K + Na_2)}. \quad (3)$$

Численные значения $CЭО(LiNa)$, (Li_2) , (Na_2) , $(K + Li_2)$, $(K + Na_2)$ известны [4, 8]. Заметим, что все подобные характеристики известны для всех «пар» ЩМ [4, 8]. В результате расчетов по (1) и (3) получим: $CЭО(K + LiNa) \approx 7,865$; $7,771$ и $8,05$ кДж/моль. За достоверное принимаем среднеарифметическую величину 7.895 кДж/моль (среднеквадратичное отклонение $\pm 0,142$ кДж/моль). Подобным путем рассчитаны $CЭО$ всех КСДК ЩМ.

Все остальные свойства (S_{298}° , $H_{298}^\circ - H_0^\circ$, $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$, $C_p(T)$ и C_p при $T > T_{пл}$) оценены с применением метода Биркенгейма. Поясним процедуру на примере $K + LiNa$.

$$S_{298}^\circ \approx [S_{298}^\circ(K + Li_2) + S_{298}^\circ(K + Na_2)] \cdot 0,5 \approx 80,42 \text{ Дж/(К·моль)};$$

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ \approx [(H_{298}^\circ - H_0^\circ)(K + Li_2) + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)(K + Na_2)] \cdot 0,5 \approx 11,092 \text{ кДж/моль};$$

$$T_{пл} \approx [T_{пл}(K + Li) + T_{пл}(K + Na)] \cdot 0,5 \approx 412 \text{ К};$$

$$\Delta H_{пл} \approx [\Delta H_{пл}(K + Li) + \Delta H_{пл}(K + Na)] \cdot 0,5 \approx 5,6 \text{ кДж/моль и т. д.}$$

Все необходимые исходные данные для расчетов взяты из работ [4, 8, 13]. Результаты приведены в табл. 1 и использованы для расчета приведенной энергии Гиббса КСДК ЩМ с помощью подпрограммы «ТЕРМОС» [18] (см. табл. 2). Полученные сведения введены в банк данных АСТРА. OWN [17] для использования при различных термодинамических исследованиях.

Таблица 1

**Принятые за достоверные термохимические свойства КСДК
щелочных металлов**

Кластер	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/(К·моль)	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$, кДж/моль	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$C_p = a + bT \cdot 10^{-3} + c \cdot 10^6 T^2 + d \cdot 10^{-6} T^2 + e \cdot 10^{-9} T^3$, Дж/(К·моль)				
						a	b	c	d	e
K + LiNa	$7,895 \pm 0,142$	80,42	11,092	412	5,6	-22,037	177,023	1,987	—	—
						69,348	-24,758	0,136	12,868	—
K + LiK	$7,56 \pm 0,135$	94,0	11,72	395	5,32	84,230	-338,713	0,602	725,0	—
						70,515	-29,6	0,119	18,491	—
K + LiRb	$7,234 \pm 0,1$	105,9	12,122	382	5,19	4,839	148,624	0,602	—	—
						54,309	15,065	0,625	-21,052	10,824
K + LiCs	$7,148 \pm 0,105$	114,35	12,342	377	5,1	6,231	147,812	0,602	—	—
						77,954	-46,13	-0,158	27,078	—
K + NaK	$6,01 \pm 0,07$	116,18	13,548	354	4,92	59,574	-274,264	1,135	725,0	—
						77,409	-43,828	-0,155	26,103	—
K + NaRb	$5,835 \pm 0,086$	128,08	13,91	341	4,79	-19,816	213,073	1,385	—	—
						61,203	0,837	0,351	-12,94	10,824
K + NaCs	$5,616 \pm 0,021$	136,53	14,17	336	4,70	-18,424	212,261	1,385	—	—
						84,848	-60,358	-0,432	34,69	—
K + KRb	$5,417 \pm 0,047$	141,66	14,578	324	4,51	86,45	-302,663	0	725,0	—
						62,37	-4,005	0,334	-7,317	10,824
K + KCs	$5,328 \pm 0,043$	150,11	14,798	319	4,42	87,842	-303,475	0	725,0	—
						86,015	-65,2	-0,449	40,313	—
K + RbCs	$4,990 \pm 0,003$	162,01	15,2	307	4,29	8,452	183,862	—	—	—
						69,809	-20,536	0,057	1,27	10,824

Таблица 2

**Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса
КСДК щелочных металлов**

Кластер	Интервал температур, К	$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 \cdot \ln X + \Phi_3 \cdot X^{-2} + \Phi_4 \cdot X^{-1} + \Phi_5 \cdot X + \Phi_6 \cdot X^2 + \Phi_7 \cdot X^3$; $X = T \cdot 10^{-4}$, К, кал/(К·моль)						
		Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7
1	2	3	4	5	6	7	8	9
K + LiNa	298—412	–3,951	–5,2671	0,0023749	–0,39357	211,55	0	0
	412—6000	65,421	16,5747	0,000163	0,7772	–29,587	51,2678	0
K + LiK	298—395	90,303	20,1316	0,0007198	0,06493	–404,78	2888,0	0
	395—6000	69,828	16,8536	0,000142	0,06698	–35,373	73,656	0
K + LiRb	298—382	18,442	1,1566	0,0007198	–0,14583	117,62	0	0
	382—6000	61,001	12,9803	0,000747	–0,06053	18,003	–83,862	215,584
K + LiCs	298—377	21,356	1,4893	0,0007198	–0,14203	176,65	0	0
	377—6000	80,017	18,6316	–0,000189	0,1127	–55,127	107,866	0
K + NaK	298—354	76,92	14,2386	0,0013568	–0,12874	–327,76	2888,0	0
	354—6000	79,961	18,5013	–0,000185	0,08976	–52,376	103,971	0
K + NaRb	298—341	5,397	–4,7362	0,0016555	–0,35857	254,64	0	0
	341—6000	71,19	14,628	0,00042	–0,03839	1,001	–51,388	215,106
K + NaCs	298—336	8,31	–4,4035	0,0016555	–0,35573	253,67	0	0
	336—6000	90,226	20,2793	–0,000516	0,13323	–72,13	138,229	0
1	2	3	4	5	6	7	8	9
K + KRb	298—324	99,649	20,6622	0	0,09897	–361,7	2888	0
	324—6000	75,403	14,9069	0,000399	–0,04301	–4,78	–29,148	215,106
K + KCs	298—319	102,563	20,9949	0	0,10277	–362,67	2888	0
	319—6000	94,439	20,5582	–0,000537	0,12952	–77,916	160,616	0
K + RbCs	298—307	30,703	2,0202	0	–0,10798	219,73	0	0
	307—6000	85,493	16,6849	0,0000685	0,0593	–24,541	5,06	215,106

Выводы

Рассчитаны основные термодинамические свойства (H_{298}° , S_{298}° , $H_{298}^\circ - H_0^\circ$, T и ΔH плавления, $C_p(T)$) для твердого и жидкого состояний); а также температурные зависимости приведенной энергии Гиббса для метастабильных конденсированных бинарных кластеров LiNa, LiK, LiRb, LiCs, NaK, NaRb, NaCs, KRb, KCs и RbCs.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 01–03–32621); программы исследований Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» (проект «Расчет термодинамических свойств и функций метастабильных самоассоциатов и кластеров щелочных металлов (ЩМ); изучение с их участием конденсированных ЩМ и их смесей методами термодинамического моделирования»).

Список литературы

1. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Термодинамические исследования в системах С–Не и Li–Ag // Тезисы семинара СО РАН–УрО РАН «Термодинамика и неорганические материалы». Новосибирск: Изд. ИНХ СО РАН, 2001. С. 159.
2. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Кластеры в системе Li+Ag // Труды X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Челябинск: Изд. ЮурГУ, 2001. Т. 1. С. 52—55.
3. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И. Термодинамические исследования в системе жидкий литий — Ag с учетом возможности существования кластеров Li_2 — Li_5 // Расплавы, 2002. № 3. С. 3—13.

4. Моисеев Г.К. Оценка термохимических свойств и термодинамических функций некоторых летучих и конденсированных кластеров щелочных металлов (ЩМ) // Расплавы, 2003. № 4. С. 59—84.
5. Моисеев Г.К. Термодинамические исследования расплавов лития, калия и цезия с учетом «малых» кластеров // Химическая физика и мезоскопия, 2003. Т. 5. № 1. С. 29—42.
6. Моисеев Г.К. Расчет плотности расплавов щелочных металлов, содержащих атомы и «малые» кластеры // Химическая физика и мезоскопия, в печати.
7. Моисеев Г.К. Расчет термохимических свойств «малых» кластеров щелочных металлов и термодинамические исследования жидких металлов с их участием // Тезисы докладов XIV Международной конференции по химической термодинамике. Санкт-Петербург: Изд. СПбГУ, 2002. С. 43—44.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. Книга 2. М.: Наука, 1982. Т. 4. 560 с.
9. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд. ЮурГУ, 1999. 256 с.
10. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И., Зайцева С.Н. Определение равновесных характеристик расплавов Fe–Si с использованием модели идеальных растворов продуктов взаимодействия методами термодинамического моделирования // Доклады РАН, 1994. Т. 337. № 6. С. 775—778.
11. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействия, свойства // Успехи химии, 2001. Т. 70. № 3. С. 203—240.
12. Dinesh Nehete, Vaishali Shah and D.G. Kanhere. Ab Initio Molecular Dynamics Using Density-Based Energy Functional: Application to Ground-State Geometries of Small Clusters // Physical Review B., 1996. V. 53. № 3. P. 2126—2131.
13. Быстров П. Н., Каган Д. Н., Кречетова Г. А., Шпильрайн Э. Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 264 с.
14. Landolt — Börnstein Handbook. Phase Equilibria, Crystallography and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Group IV. Volume 5. Subvolume D. Ed.by O.Madelung. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 354 p.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник под ред. Н.П. Лакишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник под ред. Н.П. Лакишева. Книга 1. М.: Машиностроение, 1999. Т. 3. 880 с.
17. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических соединений (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.