

О связи между нормированными значениями теплоты и энтропией фазовых переходов в кристаллах простых веществ и в их расплавах

И. М. Ярцев, В. П. Полищук и Р. А. Усманов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: usmanov.r@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2024 г.

Аннотация. По литературным данным о температуре и теплоте фазовых переходов получены значения энтропии плавления кристаллов и энтропии в нормальной точке кипения их расплавов. Для ряда металлов рассмотрены также полиморфные структурные переходы. С использованием общего энергетического параметра, равного отношению теплоты фазового перехода к теплоте сублимации кристалла, выполнен анализ и сопоставление полученных данных по энтропии этих переходов для простых веществ и для их расплавов. Из сопоставления энтропии плавления в кристаллах разного типа оценены значения электронной составляющей энтропии плавления для металлоидов и полупроводников. <https://doi.org/10.33849/2024304>

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ИСХОДНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Из-за сложности теоретического изучения для анализа данных об энтропии плавления нередко используют различные термодинамические или эмпирические параметры, подробно рассмотренные в [1]. К числу таких параметров можно отнести изменение электронной электропроводности $\delta(I)$ или объема кристалла $\delta(V)$ при плавлении в [1–4]. Однако, параметр $\delta(I)$ применим, в основном, к кристаллам металлоидов и полупроводников (КМП), а параметр $\delta(V)$ по данным [2, 4] — к кристаллам типа инертных газов или щелочных металлов. Кроме того, опытные данные по указанным параметрам немногочисленны и имеют достаточно большую погрешность. Все это затрудняет и ограничивает область практического использования указанных параметров.

Для анализа энтропии трех фазовых переходов использовался единый энергетический параметр $\beta = E_q/E_c$, равный отношению теплоты фазового перехода E_q к теплоте сублимации кристалла E_c , характеризующей энергию химической связи в кристалле или затраты энергии на перевод атомов кристалла в паровое состояние.

Основное внимание в данной работе уделялось энтропии плавления кристаллов — α_m . Рассматривалась также энтропия кипения расплавов этих кристаллов — α_b , в нормальной точке кипения (НТК), соответствующей нормальному атмосферному давлению, и энтропия полиморфных структурных переходов (ПСП) в металлах — α_s .

Основная задача данной работы состояла в анализе влияния параметра β на энтропию фазовых переходов в кристаллах разного типа. Другой задачей являлось сравнение энтропии плавления в этих кристаллах при одинаковых значениях β . Такое сравнение позволяет оценить электронную составляющую энтропии плавления.

Для анализа использовались значения безразмерной энтропии фазовых переходов α_m , α_b и α_s и соответствующие этим переходам энергетические параметры — β_m , β_b и β_s , которые определялись следующим образом:

$$\alpha_m = E_m/(RT_m), \quad \alpha_s = E_s/(RT_s), \quad \alpha_b = E_b/(RT_b), \quad (1)$$

$$\beta_m = E_m/E_c, \quad \beta_s = E_s/E_c, \quad \beta_b = E_b/E_c, \quad (2)$$

где R — молярная газовая постоянная, T_m, T_s, T_b — температуры плавления, ПСП и кипения соответственно, E_m, E_s, E_b — соответствующие этим температурам значения теплоты фазовых переходов.

Используемые в работе энергетические параметры $\beta_m, \beta_s, \beta_b$ можно считать одними из параметров фазовых переходов, определяющих степень теплового или энергетического воздействия на вещество при таких переходах. Энергия сублимации кристаллов и необходимые для определения параметров β и α значения теплоты и температуры для плавления кристаллов и кипения расплавов заимствовались из [5–7]. Для ПСП в металлах использовались значения E_s и T_s из [7, 8].

2. ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ И ПОЛИМОРФНЫХ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ

Исходные данные по теплоте сублимации и полученные данные по параметрам фазовых переходов представлены в таблице 1.

Как известно [1, 9], энтропия плавления кристаллов простых веществ (далее просто кристаллов) зависит от номера элемента в периодической таблице элементов, то есть, от типа электронной структуры атомов кристалла. Это определяет вид полученных зависимостей α_m от β_m , представленных на рисунке 1. На рисунке 1 также представлены линейные аппроксимации зависимостей α_m от β_m с указанием коэффициента детерминации R^2 .

Как видно из рисунка 1, по значениям α_m и ввиду их зависимости от β_m можно выделить три типа кристаллов: КМП с повышенными значениями α_m , кристаллы неметаллических химических элементов (КНМ) с наименьшей энтропией и кристаллы переходных металлов (КМ), которые характеризуются средними значениями α_m .

Этим типам кристаллов соответствуют разные типы химической связи. Для КНМ структурными элементами в решетке кристаллов являются молекулы, либо атомы с заполненными электронными оболочками, между которыми действуют относительно слабые силы типа Ван-дер-Ваальса. Для КМ и КМП такими

Таблица 1. Теплота сублимации и параметры фазовых переходов для двух типов кристаллов.

Кристалл	E_c , кДж/моль	β_m , %	α_m	$\delta(\alpha_m)$	β_b , %	α_b
Металлоиды и полупроводники						
B	564.04	8.90	2.57	1.31	90.77	16.65
Si	449.82	11.07	3.55	2.14	79.14	11.99
Ga	277.23	2.02	2.22	1.45	92.34	11.97
Ge	367.91	10.22	3.05	1.69	90.78	12.88
Sn	302.52	2.38	1.72	0.92	97.84	13.08
Sb	254.05	7.91	2.68	1.48	76.84	12.32
Te	131.58	13.30	2.91	1.34	38.76	7.03
Bi	207.65	5.30	2.70	1.70	85.24	11.67
Po	146.00	8.63	2.88	1.63	70.48	10.03
Cl	26.77	24.69	4.64	2.26	76.20	10.28
Br	40.50	26.10	4.54	2.06	72.84	10.69
I	57.10	27.62	4.90	2.31	73.20	11.00
Неметаллы						
F ₂	7.14	7.14	1.15		91.56	9.26
H ₂	2.11	5.54	1.02		42.60	5.36
N ₂	7.45	9.66	1.38		75.06	8.72
O ₂	7.26	6.20	1.00		94.11	8.94
Ne	2.10	15.68	1.63		83.63	7.82
Ar	8.02	14.83	1.64		81.00	8.98
Kr	11.50	14.26	1.71		78.67	9.10
Xe	16.53	13.85	1.71		76.20	9.08
P(P4)	13.10	5.04	0.25	-0.74		2.97
S(S8)	46.7	3.68	0.53	-0.36	22.48	1.76

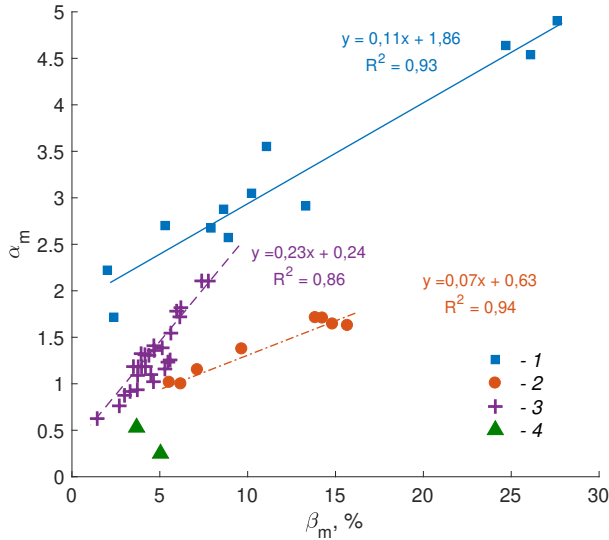


Рисунок 1. Зависимость энтропии плавления α_m от параметра β_m : 1 — кристаллы металлоидов и полупроводников; 2 — неметаллы; 3 — переходные металлы с валентными d-электронами; 4 — кристаллы с пониженными значениями α_m (белый фосфор и сера).

элементами являются атомы, между которыми для КМП реализуются индивидуальные ковалентные химические связи, а для КМ — ковалентные связи обобщенного металлического типа. Для трех указанных типов кристаллов наблюдаются линейные возрастающие зави-

симости α_m от β_m вида $\alpha_m = a + c\beta_m$ с достаточно большим значением коэффициента детерминации R^2 — свыше 0.8. При этом наибольшее значение коэффициента c , то есть наибольшую чувствительность α_m к изменению β_m , имеют металлические кристаллы.

Отметим, что на рисунке 1 отдельно приведены данные для кристаллов белого фосфора и серы, имеющих наиболее низкие значения α_m , что может быть связано со сложным строением молекул этих кристаллов. Использовались данные для моноклинной серы, устойчивой при температуре > 369 К.

На рисунке 2 представлены данные о зависимости энтропии плавления α_m от β_m для лантаноидов с валентными f-электронами, а также для непреходных металлов первых четырех основных групп периодической таблицы химических элементов. В соответствии с этими данными различие значений α_m при близких значениях β_m обычно не превышает 0.2. Только для металлов третьей группы (Al, In и Tl) наблюдаются повышенные значения α_m . Для Al это превышение достигает максимального значения 0.6. В целом же темп роста энтропии α_m от β_m на рисунке 2 меньше, чем для переходных металлов на рисунке 1. То же относится и к самим значениям α_m при данном β_m .

На этом же рисунке сопоставлены между собой энергетические параметры β_m и β_s , а также энтропия α_m и α_s для плавления и ПСП.

Из сопоставления следует, что энтропия α_s в целом возрастает с увеличением β_s , но значения α_s и β_s , как правило, меньше, чем величины α_m и β_m для плавления. Заметный разброс α_s при фиксированном β_s связан,

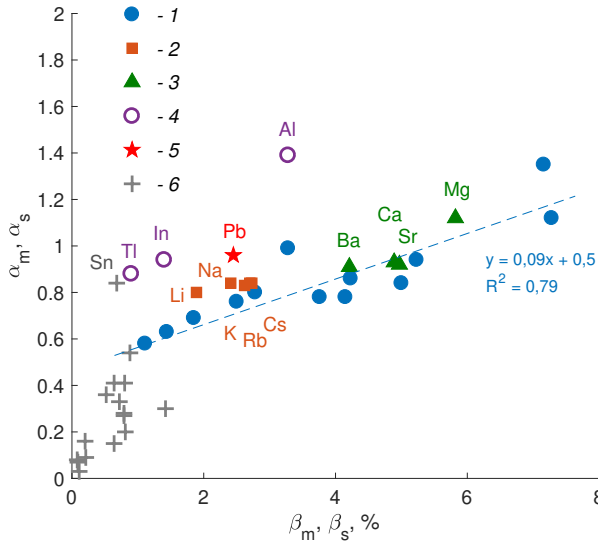


Рисунок 2. Зависимость от энергетического параметра β_m энтропии плавления α_m : 1 — для лантаноидов, 2 — для переходных металлов первой группы периодической таблицы химических элементов, 3, 4, 5 — то же для 2-й, 3-й и 4-й групп, соответственно, 6 — зависимость энтропии ПСП в металлах α_s от параметра β_s .

в основном, с разным сочетанием типов решетки кристалла до и после ПСП.

Однако для ПСП от белого олова к серому, который наблюдается при $T_s = 291$ К и $\beta_s = 0.7$, энтропия $\alpha_s = 0.84$, что существенно превышает значение α_s для других ПСП при близких значениях β_s . Кроме того, наблюдается ее превышение и над экстраполированными значениями α_m . Явно завышенное для данного β_s значение α_s приводит при таком фазовом переходе к значительному изменению параметров решетки кристалла и к таким большим механическим напряжениям, что образовавшийся в результате ПСП кристалл серого олова может при температуре $T < T_s$ рассыпаться и превратиться в порошок в результате механических или других воздействий, или в результате образно называемой “оловянной чумы” [10]. Причина повышенного значения α_s для олова будет указана далее.

3. СРАВНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПЛАВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ РАЗНОГО ТИПА

С целью пояснения физического смысла сравнения отметим, что в соответствии с [1, 9, 11], энтропию плавления кристаллов простых веществ α_m можно приближенно представить в виде суммы позиционной α_p , колебательной α_v и добавочной α_a энтропии, то есть можно записать:

$$\alpha_m = \alpha_p + \alpha_v + \alpha_a = \alpha_o + \alpha_a, \quad (3)$$

где $\alpha_o = \alpha_p + \alpha_v$ — базовая энтропия плавления, присущая всем типам кристаллов, а α_a — добавочная энтропия плавления, величина и физический смысл которой, в соответствии с [11], определяются типом кристалла.

По данным [1, 9] для КМП, плавящихся по типу полупроводник–металл, добавочная энтропия α_a представляет собой электронную составляющую энтропии

плавления α_e , связанную со значительной перестройкой электронного строения атомов кристалла при плавлении, приводящей к сильному изменению параметров химической связи между атомами и сопровождающейся частичной делокализацией положения валентных электронов.

Отметим, что ПСП от белого олова к серому является переходом по типу металлоид–полупроводник, также существенно изменяет характер химической связи в кристалле и обуславливает повышенные значения α_s на рисунке 2 за счет ее электронной составляющей α_e .

Используемые методы нахождения α_e , представленные в [1, 9], включают в себя и эмпирическую оценку α_e по разности α_m для КМП и для тестовых кристаллов другого типа с существенно меньшими или нулевыми значениями α_e . Такая оценка увеличивает возможности определения α_e , но предполагает учет влияния параметра β_m на значения α_m в сравниваемых кристаллах, что до сих пор обычно не проводилось.

В данной работе в качестве тестовых использовались КНМ с минимальными значениями α_m при данном β_m . В соответствии с имеющимися данными, например, с данными для инертных газов в [1, 2], для КНМ значениями α_e можно пренебречь. В этом случае для разности энтропии плавления α_m для КМП и КНМ, обозначаемой как $\delta(\alpha_m)$, можно записать:

$$\delta(\alpha_m) = \alpha_a + \delta(\alpha_o), \quad (4)$$

где $\delta(\alpha_o)$ — разность энтропии α_o для кристаллов КМП и КНМ.

Таким образом, с погрешностью равной $\delta(\alpha_o)$, можно приближенно записать $\alpha_e = \delta(\alpha_m)$.

Отметим, что, в соответствии с данными на рисунке 1, увеличение β_m в рабочем диапазоне от 5 до 15% приводит к росту $\alpha_m = \alpha_o$ для КНМ от 1 до 1.5, что в целом соответствует диапазону оценок α_o для КМП, приведенным в [1, 9]. Исходя из этих оценок, можно считать, что характерная величина $\delta(\alpha_o)$ не превышает 0.5, что находится на уровне погрешности расчетных оценок α_e в [1, 9].

При определении $\delta(\alpha_m)$ следует учесть, что в соответствии с данными на рисунке 1 значения α_m для кристаллов данного типа зависят от параметра β_m . Для исключения влияния β_m на $\delta(\alpha_m)$ в данной работе при нахождении $\delta(\alpha_m)$ для КМП использовались конкретные точечные значения α_m , а для КНМ значения α_m определялись по представленной на рисунке 1 аппроксимации $\alpha_m = 0.07\beta_m + 0.63$. При этом использовались значения β_m для КМП.

Полученные для КМП эмпирические, а также расчетные значения α_e по данным [1, 9] представлены на рисунке 3. Для пояснения этих данных отметим, что отложенные по горизонтальной оси значения α_m для КМП в соответствии с данными на рисунке 1 линейно возрастают с ростом β_m . Так что ось α_m на рисунке 3 физически представляет собой ось β_m в нелинейном масштабе, что и объясняет наличие зависимостей представленных величин от α_m .

По данным на рисунке 3 электронная составляющая энтропии плавления α_e для КМП увеличивается с ростом α_m , вызванным увеличением β_m . При этом эмпирические и расчетные значения α_e для этих кристаллов

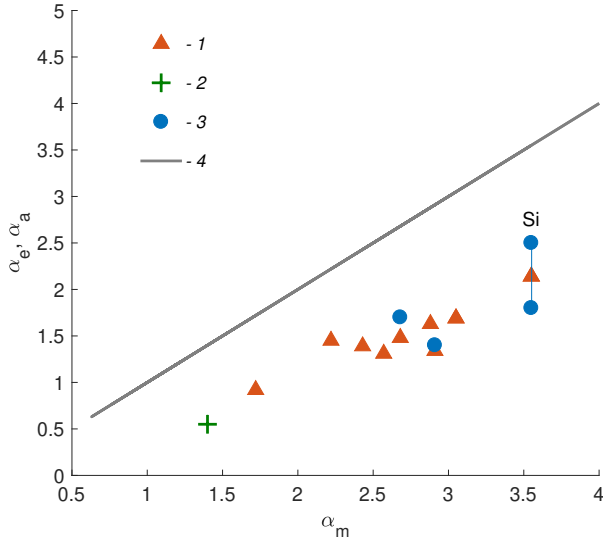


Рисунок 3. Зависимость от энтропии плавления α_m : 1 — эмпирических значений электронной составляющей энтропии плавления α_e для КМП, 2 — добавочной энтропии α_a для Al, 3 — расчетных значений α_e для КМП. 4 — Исходные значения $\alpha_m = \alpha_o + \alpha_a$ (для сравнения).

в пределах разброса и погрешности данных согласуются между собой. По этим же данным отношение α_e/α_m или доля α_e в суммарной энтропии плавления изменяется от 0.5 до 0.65.

В соответствии с [1, 9] известно несколько расчетных методов определения α_e для КМП, которые приводят к нескольким разным значениям. На рисунке 3 для всех кристаллов нанесены усредненные расчетные значения α_e , а для кристалла кремния с $\alpha_m = 3.55$ для иллюстрации представлен диапазон расчетных значений.

Для металлов аналогичным способом, то есть по уравнению (4), была получена добавочная энтропия плавления α_a , которая увеличивается с ростом α_m и достигает 1 при максимальном $\alpha_m = 2$, что составляет 50% от α_m .

Отметим, что расчет добавочной энтропии плавления α_a для галогенов Cl, Br и I с использованием экстраполированных значений энтропии плавления α_m для неметаллов приводит к дополнительному возрастанию погрешности.

В то же время по расчетам в [12] вклад электронной составляющей энтропии α_e , которая определялась для переходных металлов с наибольшими значениями α_m , в суммарную величину α_m для металлов не должен превышать 10%, что существенно меньше, чем оцененная доля добавочной энтропии α_a .

Для проверки полученные значения α_a сравнивались с данными работы [13]. В этой работе методами молекулярной динамики рассчитана добавочная часть энтропии плавления α_d для металлов, которая вызвана повышенной генерацией дефектов структуры в виде межузельных атомов, рассматриваемых в современной межузельной модели плавления [14]. По этим расчетам, выполненным для Al, дефектная часть энтропии плавления α_d может достигать 1. Это значение, пропорциональное оцененной концентрации межузельных

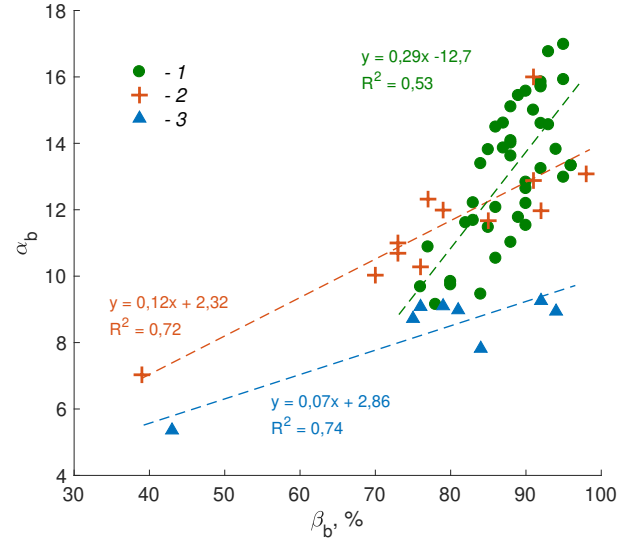


Рисунок 4. Зависимость от энергетического параметра β_b энтропии кипения α_b : 1 — для расплавов переходных металлов, 2 — металлоидов и полупроводников, 3 — неметаллов.

дефектов $n = 0.08$, выше, чем полученная для Al эмпирическая величина $\alpha_a = 0.55$. Однако, это различие, по-видимому можно объяснить большой суммарной погрешностью определения α_a и α_d .

4. ЭНТРОПИЯ КИПЕНИЯ РАСПЛАВОВ КРИСТАЛЛОВ В НОРМАЛЬНОЙ ТОЧКЕ КИПЕНИЯ

Данные по энтропии кипения расплавов металлов (РМ), металлоидов и полупроводников (РМП) и неметаллов (РНМ) в НТК представлены на рисунке 4. Как видно, для большинства расплавов энергетический параметр β_b для кипения превышает 70%, а энтропия кипения α_b — 8 ед. С ростом β_b энтропия кипения α_b в среднем увеличивается. При этом темпы этого увеличения на рисунке 4, судя по полученным линейным аппроксимациям, близки к таковым для энтропии плавления соответствующих кристаллов на рисунке 1. Однако, для РМ наблюдается повышенный разброс данных по α_b при данном β_b (до 20% и более), что снижает коэффициент детерминации R^2 между значениями α_b и β_b . Это указывает, что на величину α_b помимо параметра β_b могут существенно влиять другие факторы или параметры.

Одним из таких параметров должна являться приведенная или относительная температура в НТК — $\mu = T_b/T_{cr}$, где T_{cr} — температура в критической точке. Так, увеличение T_b и μ для индивидуальных жидкостей или расплавов на линии кипения, вызванное увеличением давления пара, приводит к снижению энтропии кипения α_b от конечных значений (при $\mu < 1$) до нулевых значений (при $\mu = 1$), что соответствует физическому смыслу T_{cr} и термодинамическому принципу соответственных состояний, обсуждаемому применительно к α_b [15]. Поскольку значения параметра μ в НТК для разных расплавов различаются между собой, то должны различаться и значения α_b . Для определения μ необходимы данные о критической температуре.

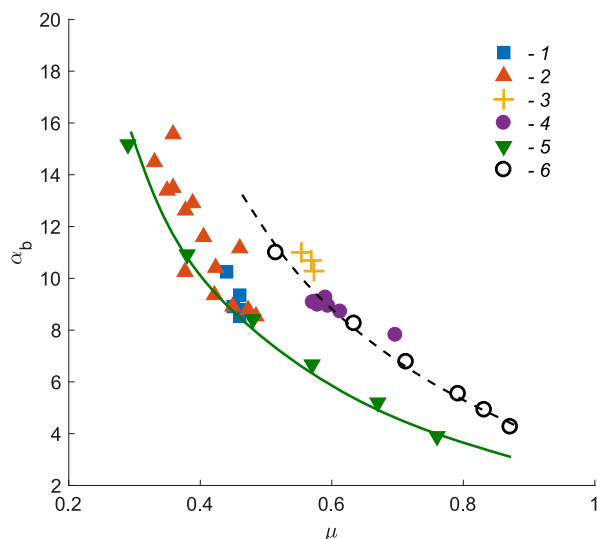


Рисунок 5. Зависимость от относительной температуры μ энтропии кипения α_b в НТК: 1 — для расплавов щелочных металлов, 2 — других металлов по расчетным T_{cr} из [16], 3 — металлоидов и полупроводников, 4 — неметаллов; энтропии кипения на линии кипения: 5 — для рубидия по данным [17] и 6 — для азота по данным [18]. Сплошная и штриховая линии представляют собой степенные аппроксимации зависимостей α_b от μ для рубидия и азота, соответственно.

Надежные экспериментальные данные о величине T_{cr} для расплавов простых веществ до сих пор довольно ограничены, особенно для РМ со значениями T_{cr} , которые по данным [15] могут превышать 20000 К. В этих условиях для РМ разрабатываются различные расчетные методы определения T_{cr} , которые можно использовать для анализа.

В данной работе для легко кипящих РНМ и РМП, а также для расплавов щелочных металлов использовались экспериментальные значения T_{cr} из [6, 7], а для других РМ — расчетные величины T_{cr} из [16].

Полученные данные по влиянию μ на α_b представлены на рисунке 5. По этим данным энтропия α_b уменьшается с ростом μ для всех представленных типов расплавов. Скорость уменьшения α_b возрастает с уменьшением μ . При этом для РМ характерны минимальные значения μ в НТК, а также максимальные величины энтропии α_b и скорости ее изменения при изменении μ .

Анализ показал, что для РМ значения β_b и μ слабо коррелируют между собой. В этом случае повышенный разброс данных по α_b для РМ на рисунке 4 можно объяснить дополнительным влиянием μ , а на рисунке 5 — дополнительным влиянием β_b . О приблизительно равном влиянии β_b и μ на энтропию кипения α_b для РМ указывает значение коэффициента $R^2 = 0.53$ по отношению к линейной зависимости α_b от β_b на рисунке 4.

Отметим, что энтропия α_b на линии кипения для рубидия является фактически нижней границей для α_b в НТК для других металлов, а для азота — близка к значениям α_b в НТК для РНМ и РМП.

5. ВЫВОДЫ

Выполнен анализ влияния энергетического параметра β (равного отношению теплоты фазового пере-

хода к теплоте сублимации кристалла) на энтропию перехода α , отнесенную к молярной газовой постоянной.

Для плавления трех основных типов кристаллов простых веществ: металлоидов и полупроводников (с повышенными значениями энтропии плавления α_m), неметаллов (с низкими α_m) и металлов (со средними α_m) в целом наблюдаются линейные возрастающие зависимости вида $\alpha_m = a + c\beta_m$ с коэффициентом детерминации выше 0.8. При этом наибольшую чувствительность α_m к изменению β_m имеют металлы.

Из сравнения энтропии плавления α_m для кристаллов металлоидов, полупроводников и неметаллов при одинаковых значениях β получены эмпирические оценки электронной составляющей энтропии плавления α_e для кристаллов металлоидов и полупроводников (от 0.9 для олова до 2.1 для кремния), которые соответствуют известным расчетным данным.

Такое же сравнение энтропии α_m для кристаллов металлов и неметаллов, судя по имеющимся численным данным, может являться эмпирической оценкой той части энтропии плавления металлов, которая связана с повышенной генерацией дефектов структуры при плавлении, рассматриваемой в современной межузельной модели плавления.

По сравнению с плавлением значения α_s и β_s для полиморфных структурных переходов в металлах значительно (до 10 раз) меньше. Однако, для перехода от белого олова к серому значение α_s для данного β_s непропорционально велико, что связано с изменением характера химической связи при таком переходе.

Энтропия кипения расплавов α_b в среднем возрастает с увеличением энергетического параметра β_b . Однако для металлических расплавов наблюдается повышенный разброс энтропии при фиксированной величине β_b (до 20% и более). Установлено, что этот разброс можно объяснить дополнительным влиянием на энтропию α_b относительной температуры в нормальной точке кипения, то есть отношением температуры кипения к критической температуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Пахомову Е.П. за полезные обсуждения и замечания.

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов В М и Айвазов А А 1980 *Энтропия плавления металлов и полупроводников* (М.: Металлургия)
2. Стишов С М 1974 *Успехи физических наук* **114** 3–40
3. Lasocka М 1975 *Physics Letters A* **51** 137–138
4. Скрипов В П и Файзуллин М З 1999 *ТВТ* **37** 814–829
5. Бацанов С С 2000 *Структурная химия (факты и зависимости)* (М.: Диалог-МГУ)
6. Эмсли Дж 1993 *Элементы* (М.: Мир)
7. Гурвич Л В и др. 1978 *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (М.: Наука)
8. Кикоин И К 1976 *Справочник физических величин* (М.: Атомиздат)
9. Регель А П и Глазов В М 1995 *Физика и техника полупроводников* **29** 780–805
10. Паравян М А 1979 *Химия и жизнь* **7** 69–70

11. Убелоде А 1969 *Плавление и кристаллическая структура* (М.: Мир)
12. Коренков Ю П и Кугель К И 1978 *ТВТ* **16** 77–81
13. Кончаков Р А, Макаров А С, Аронин А С, Кобелев Н П и Хоник В А 2021 *Письма в ЖЭТФ* **113** 341–347
14. Granato A V 1992 *Physical Review Letters* **68** 974–977
15. Фортов В Е, Дремин А Н и Леонтьев А А 1975 *ТВТ* **13** 1072–1080
16. Хомкин А Л и Шумихин А С 2014 *Вестник Казанского технологического университета* **17** 67–69
17. Мозговой А Г, Попов В Н и Фокин Л Р 2006 *ТВТ* **44** 68–81
18. Сычев В В и др. 1977 *Термодинамические свойства азота* (М.: Издательство стандартов)