

# ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

А.Г. Рябухин

На примере карбонатов щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra) показана адекватность математических моделей метаморфизма кристаллических решеток в квазикубическую и расчеты энтальпий образования сложного иона справочным данным.

Частицами могут быть простые ( $K^+ - Cl^-$ ). Сложные ( $2NH_4^+ - SO_4^{2-}$ ), комплексные  $[Cu(NH_3)_6 - 2NO_3^-]$ ,  $[3K^+ - Fe(CN)_6^{3-}]$  катионы и анионы, между которыми осуществляется электромагнитные взаимодействия, в результате чего образуется кристалл.

Полиморфные преобразования кристаллов сопровождаются малыми тепловыми эффектами (несколько кДж·моль<sup>-1</sup>) у простых и сложных веществ. В случае сложных веществ это выражается практически в равенстве энтальпий их образования, энтальпий разрушения (образования) кристаллических решеток.

По определению энтальпия разрушения кристаллической решетки

$$\Delta H_{кр}(K_a A_b) = a\Delta_f H(K^{b+}, r) + b\Delta_f H(A^{a-}, r) - \Delta_f H(K_a A_b, r). \quad (1)$$

Однако, физические, химические и физико-механические свойства веществ в различных сингониях и кристаллических структурах существенно различаются (кальцит – арагонит, рутил – анатаз и т.п.).

В работе [1] разработана и подтверждена справочными данными математическая модель расчета энтальпии разрушения кристаллической решетки  $\Delta H_{кр}$ . Модель основана на электростатическом взаимодействии частиц

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta H_0$  – энтальпия нулевого уровня, от которого производится отсчет;  $\Delta H_{вз}$  – кулоновская компонента энтальпии, определяющая межчастичное взаимодействие. Энтальпия выражается в кДж·моль<sup>-1</sup>, расстояние – в ангстремах ( $10^{-8}$  см).

$$\Delta H_0 = N_A \frac{e^2}{\pi a_0} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} z_k^2 z_a^2 f_1 = 114,174 z_k^2 z_a^2 f, \quad (3)$$

где  $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $e = 4,803242 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>;  $a_0 = 0,52912$  – радиус Бора;  $z_k, z_a$  – зарядности частиц;  $f_1$  – геометрическая структурная константа.

Численный коэффициент выглядит как множитель в свободный член  $\Delta H_0$  при расчете энтальпии разрушения кристаллической решетки любого вещества.

$$\Delta H_{вз} = N_A \frac{e^2 A_M z_k^2 z_a^2 K}{\pi r_p} f_2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} = \frac{103,7074 A_M z_k^2 z_a^2 K}{r_p} f_2. \quad (4)$$

Здесь  $A_M$  – число Маделунга;  $K$  – координационное число;  $r_p$  – межчастичное расстояние;  $f_2$  – объемная структурная постоянная, равная комбинация структурных констант.

Уравнение (2) принимает форму:

$$\Delta H_{кр} = 114,174 z_k^2 z_a^2 f_1 + \frac{103,7074 A_M z_k z_a K}{r_p} f_2. \quad (5)$$

Рассмотрим возможности и перспективы использования этой модели, а также модели метаморфозы кристаллических структур. В работах [2, 3] показана и подтверждена постоянством минимального радиуса карбонат-иона  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$  ( $1,51959 \pm 0,00003$ ) возможность преобразования моноклинной, орторомбической, ромбоэдрической и гексагональной сингоний в квазикубическую. Кроме того, в [3] из структурных и термодимических данных карбонатов щелочных металлов рассчитана величина  $\Delta_f H^\circ(CO_3^{2-}, r, 298)$ , составившая  $1087,187 \pm 1,456$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

В качестве объектов используем карбонаты щелочно-земельных металлов Ca, Sr, Ba и Ra. Они кристаллизуются в орторомбической сингонии (структура  $P_{mcn}-4$ ).

При расчетах использованы следующие данные:  $z_k = z_a = 2$ ;  $A_M = 1,63806$  (ZnS (сфалерит); тетраэдрический наиболее устойчивый многогранник);  $K = 6$  (характерно для ионов с электронным строением  $s^2p^6$  [1]);  $f_1 = k_{оп1} \cdot k_{куб} = (1 + k_{ОЦК}/k_{ГЦК})k_{куб} = (1 + (4\sqrt{2})/(3\sqrt{3})) \cdot (1/2) = 1,04433$ ;  $f_2 = k_{оп1}/k_{куб} = (\sqrt{3} - 1)2 = 1,46410$ .

После подстановки приведенных величин в уравнение (5) получаем для карбонатов щелочно-земельных металлов:

$$\Delta H_{кр} = 1907,767 + 5969,2809/r_p \quad (6)$$

Результаты расчетов по уравнениям (1) и (6) приведены в таблице. Из колонки 6 следует согласие расчетов  $\Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}, \text{г}) = 1089,946 \pm 1,576$ . Проведенные расчеты и результаты, полученные в [3], позволяют оценить среднее значение  $\Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}, \text{г}) = 1088,567 \pm 3,032$ , что согласуется с доверительными интервалами исходных (справочных) величин (колонки 2 и 3).

Таблица

Карбонаты щелочно-земельных металлов (ОР – орторомбическая сингония  $P_{mcn}-4$ )

$\text{MeCO}_3$	$r_p$ , [2]	$\Delta_f H(\text{Me}^{2+}, \text{г})$ , [4]	$-\Delta_f H(\text{MeCO}_3, \text{к})$ , [5]	$\Delta H_{вз}$ , ур.(6)	$\Delta H_{кр}$ , ур.(6)	$\Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}, \text{г})$ , ур. (1)
Ca	2,58866	1919,167±0,837	1207,000±0,837	2305,915	4213,682	1087,515
Sr	2,72702	1778,277±0,837	1225,494±2,092	2188,929	4096,696	1092,925
Ba	2,91294	1656,027±2,920	1210,850±2,510	2049,230	3956,997	1090,120
Ra	2,95873	1625,207±8,368	1206,391	2017,515	3925,282	1089,225

Полученные результаты подтверждают возможность расчетов энтальпий образования сложных анионов.

Для  $\text{RaCO}_3$  приводятся  $\Delta_f H$ , равные  $-1206,333$  [4] и  $-1222,2$  [5]. Решая уравнение (1), получим

$$\begin{aligned} \Delta H_{кр}(\text{RaCO}_3) &= 2\Delta_f H(\text{Ra}^{2+}, \text{г}) + \Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}, \text{г}) - \Delta_f H(\text{RaCO}_3, \text{к}) = \\ &= 1625,207 + 1088,567 - 3925,282 = -1211,508 \pm 3,032. \end{aligned}$$

Эта величина согласуется с данными для Ca, Sr и Ba, поэтому может считаться более достоверной, чем приводимые в литературе.

### Выводы

1. Подтверждена адекватность математических моделей метаморфизма кристаллических сингоний в квазикубическую, расчета энтальпии образования (разрушения) кристаллической решетки и энтальпии взаимодействия в кристаллической решетке справочным данным.

2. Разработанные модели обладают предсказательностью и позволяют уточнять имеющиеся данные.

### Литература

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. - Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. - 115 с.
2. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2007. - Вып. 9. - С. 17-21.
3. Рябухин, А.Г. Энтальпия образования кристаллических решеток карбонатов щелочных металлов / А.Г. Рябухин // Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 2007. - Вып. 3 (37).
4. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР, ВИНТИ. - 1978. - Вып. 9. - 559 с.
5. Химическая энциклопедия. - М.: СЭ - БРЭ. - Т. 4. - 1995. - 693 с.

Поступила в редакцию 22 декабря 2007 г.