



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. I. Zubov, S. Sh. Suleiman, Расчет линий плавления двух кристаллических модификаций щелочно-галоидных соединений,
TVT, 1982, Volume 20, Issue 3, 591–593

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6344>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.84

April 24, 2025, 20:01:32



4. Северин В. И., Раковский Э. Е. Субстехиометрическое определение палладия с использованием диглидтиофосфата никеля.— Тр. ЦНИГРИ, 1974, т. 3, с. 118.
5. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T. et al. Selected values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Ohio, 1973, p. 386.
6. Norman J. H., Staley H. G., Bell W. E. Mass Spectrometric Knudsen cell Measurements of the Vapor Pressure of Palladium and the Partial Pressure of Palladium Oxide.— J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 4, p. 1373.
7. Humpson R. F., Walker R. F. The vapor Pressure of Palladium.— J. Res. Natl. Bur. Standards., 1962, v. 66A, № 2, p. 177.
8. Trulson O. C., Schissel P. D. A Mass Spectrometric study of the Vaporisation of Palladium.— J. Less Common Metals, 1965, v. 8, p. 262.
9. Zavitsanos P. D. The vapor Pressure of Palladium.— J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 10, p. 2899.
10. Dreger L. H., Margrave J. L. Vapor pressures of platinum metals. I. Palladium and platinum.— J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 9, p. 1323.
11. Чегодаев А. И., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И. и др. Давление пара жидких металлов при высоких температурах.— ЖФХ, 1978, т. 52, № 8, с. 2124.
12. Alcock C. B., Hooper G. W. Thermodynamic of the gaseous oxides of the platinum-group metals.— Proc. Roy. Soc., 1960, v. A254, p. 551.
13. Новоселов Б. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И. Измерение давления пара чистых металлов при высоких температурах эффузионно-торзионным методом.— Изв. вузов, 1978, № 6, с. 41.

УДК 536.42+536.75

РАСЧЕТ ЛИНИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ДВУХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зубов В. И., Сулейман С. Ш.

Разработка строгой микроскопической теории плавления даже простейших веществ встречается с серьезными затруднениями [1], которые в значительной мере связаны с отсутствием единой статистической теории, достаточно точно описывающей обе сосуществующие фазы. В еще большей степени это относится к веществам, состоящим из атомов (ионов) нескольких сортов. Поэтому представляется оправданным использование различных полумпирических законов плавления [1–3], которые обычно формулируются на базе термодинамических функций только кристаллической фазы (их иногда называют обобщенными законами Линдмана [1, 2]).

В работе [4] для расчета линии плавления аргона использовались правило Росса, энтропийный и энергетический критерии плавления. Согласно первому [2], вдоль линии плавления

$$\rho(T, V_s) = \frac{\psi(T, V_s) - U_0(V_s)}{RT} = \rho_s = \text{const}, \quad (1)$$

где V_s — молярный объем кристалла в равновесии с жидкостью при температуре T
 $\psi(T, V) = F(T, V) - F_{\text{ид}}(T, V)$ — конфигурационная свободная энергия кристалла; $U_0(V)$ — потенциальная энергия статической решетки.

Энтропийный критерий [1, 5] утверждает, что на линии плавления

$$\sigma(T, V_s) = \frac{S - S_{\text{ид}}}{R} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{V=V} = \sigma_s = \text{const}. \quad (2)$$

В соответствии с энергетическим критерием

$$\tau(T, V_s) = \frac{\bar{U}(T, V_s) - U_0(V_s)}{RT} = \tau_s = \text{const}. \quad (3)$$

Отметим, что в классическом квазигармоническом приближении соотношение (3) является тождеством ($\tau=1,5s$, где s — число ионов в элементарной ячейке), а (1) и (2) вытекают из правила Линдмана. Нетривиальным здесь является их выполнение на линиях плавления сильно агармонических кристаллов, для которых квазигармоническое приближение непригодно даже в качестве нулевого, причем в области, где их динамические свойства далеки от свойств инверсивной системы, т. е. системы, атомы которой взаимодействуют посредством парного потенциала $\Phi_m(r) = A/r^{-m}$. (Для нее, в силу автомодельности [1], эти соотношения на линии плавления должны выполняться точно.)

Таблица 1

Соль	T_1	T_2	T_3	ρ_1	$-\sigma_1$	τ_1	ρ_2	$-\sigma_2$	τ_2
KCl	1043	1323	1700 [11]	13,955	10,992	2,9665	13,520	10,821	2,7778
KBr	1006	1270	1700 [11]	14,143	11,220	2,9556	13,830	11,052	2,7714
KI	957	1207	1700 [11]	14,831	11,888	2,9449	14,603	11,903	2,7486
RbCl	991	1125	1650 [12]	14,072	11,100	2,9810	13,397	10,611	2,7870
RbBr	950	1081	1700 [12]	14,163	11,198	2,9672	13,566	10,787	2,7812
RbI	913	1033	1750 [12]	14,487	11,533	2,9550	13,942	11,196	2,7440
CsCl	915	933	1450 [13] 2150 [14]	—	—	—	13,743	10,967	2,7815

Таблица 2

Соль	Свой- ство	Температура										
		1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
KCl	P_m (2)	—	1,97	8,66	16,2	17,6	25,3	33,7	42,6	52,1	62,3	72,8
	P_m (3)	—	4,67	8,47	12,4	23,2	28,4	33,7	39,0	44,5	50,1	55,8
	P_m [11]	—	2,29	7,91	16,4	22,5	27,7	33,4	39,4	45,8	52,6	59,9
	V_s (2)	—	41,5	39,8	38,3	33,9	33,0	32,1	31,3	30,9	30,2	29,5
	V_s (3)	—	40,4	39,8	38,8	32,9	32,5	32,1	31,7	31,3	31,0	30,7
						(1,2) ¹			(1,5)			
KBr	P_m (2)	—	3,74	9,74	11,2	17,3	24,5	31,9	39,8	48,2	57,1	66,4
	P_m (3)	—	4,20	7,83	18,9	23,7	28,7	33,8	39,0	46,6	53,3	59,2
	P_m [11]	—	3,41	9,73	17,9	21,9	26,7	32,4	39,0	46,7	55,5	65,5
	V_s (2)	—	47,0	45,1	40,1	39,0	37,9	36,9	36,0	35,2	34,4	33,7
	V_s (3)	—	46,7	45,9	38,2	37,7	37,1	36,6	36,2	35,4	34,9	34,4
					(1,4)				(2,0)			
KI	P_m (2)	0,87	5,35	10,3	17,4	22,0	28,8	35,9	43,5	51,6	60,0	68,9
	P_m (3)	1,13	4,99	9,26	20,0	25,1	30,3	35,7	41,2	47,0	52,8	58,8
	P_m [11]	0,87	4,83	14,4	20,0	23,9	28,7	34,5	41,2	49,1	58,8	68,8
	V_s (2)	58,7	56,4	54,4	47,4	46,6	45,5	44,4	43,4	42,5	41,6	40,8
	V_s (3)	58,5	56,6	55,0	46,7	45,9	45,2	44,4	43,8	43,1	42,5	42,00
				(2,1)					(3,0)			
RbCl	P_m (1)	2,73	6,15	8,08	12,2	15,7	18,7	25,2	32,2	39,6	47,4	55,7
	P_m (3)	2,95	6,11	8,89	12,9	17,0	21,2	25,5	29,9	34,4	38,9	43,6
	P_m [12]	0,41	5,98	10,1	13,4	16,9	20,7	24,9	29,3	34,0	39,0	44,3
	V_s (1)	47,0	45,0	38,3	37,7	37,4	37,1	36,2	35,3	34,5	33,7	33,0
	V_s (3)	46,7	45,0	38,0	37,5	37,0	36,6	36,1	35,7	35,3	34,9	34,5
				(0,2)				(0,3)				
RbBr	P_m (1)	1,85	5,78	8,62	11,5	13,1	16,3	21,8	27,6	33,8	40,3	47,2
	P_m (3)	1,99	5,85	9,41	13,1	16,8	20,7	24,7	28,7	32,9	37,1	41,4
	P_m [12]	1,84	6,55	9,00	11,8	15,1	18,8	23,0	27,8	33,1	38,9	45,4
	V_s (1)	54,1	44,2	43,9	43,6	43,3	43,0	42,0	41,0	40,1	39,2	38,4
	V_s (3)	53,3	44,2	43,5	42,9	42,3	41,8	41,3	40,8	40,3	39,8	39,4
			(1,0)					(1,6)				
RbI	P_m (1)	3,28	5,34	8,46	11,7	14,2	19,1	24,3	29,8	35,6	41,7	48,0
	P_m (3)	3,36	5,58	8,83	12,2	15,7	19,3	23,0	26,8	30,7	34,7	38,8
	P_m [12]	3,28	6,40	8,75	11,5	14,6	18,2	22,2	26,7	31,7	37,2	43,2
	V_s (1)	63,7	54,0	53,5	52,9	52,2	50,9	49,8	48,7	47,6	46,7	45,8
	V_s (3)	63,6	53,8	53,2	52,4	51,6	50,9	50,2	49,5	48,9	48,3	47,7
			(1,0)					(1,6)				
CsCl	P_m (1)	-3,30	0,87	5,51	10,6	16,1	22,1	28,4	35,2	42,4	49,9	57,8
	P_m (3)	0,83	4,17	7,63	11,2	14,9	18,6	22,5	26,5	30,6	34,7	39,0
	P_m [13]	2,44	4,86	7,58	10,6	14,0	17,6	21,6	26,0	30,7	35,7	41,1
	P_m [14]	(0,14)	—	7,30	10,2	13,4	17,0	20,8	25,0	29,7	34,8	40,4
	V_s (1)	48,9	47,3	45,9	44,6	43,4	42,3	41,3	40,3	39,4	38,6	37,8
	V_s (3)	46,3	45,6	45,0	44,4	43,8	43,3	42,7	42,7	41,7	41,3	40,8

¹ В скобках приведены погрешности эксперимента, рассчитанные по экспериментальным значениям ΔP_i , ΔT_i [11—13] и Δc_i [13] (P_m — в кбар, V_s — в см³/моль).

Таким образом, решив термическое уравнение состояния кристалла

$$P = \frac{sRT}{V} - \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_T \quad (4)$$

относительно V в одной экспериментальной точке плавления и вычислив в ней ρ , σ или τ , можно рассчитать его линию плавления

$$V = V_s(T), \quad P = P_m(T) \quad (5)$$

с помощью одного из уравнений (1), (2) или (3) и уравнения состояния (4).

В данной работе эти уравнения применяются для вычисления линий плавления обеих кристаллических модификаций (низкотемпературной – типа NaCl и высокотемпературной – типа CsCl) галоидных соединений калия и рубидия, а также хлористого цезия. Термодинамические функции сильно ангармонических кристаллов вычислялись с помощью улучшенного несимметризованного метода самосогласованного поля [6–9]. Учитывались трехчастичные силы. Использовались межюнные потенциалы с «низкотемпературными» параметрами [10]. Учтены ангармонические члены до шестого порядка включительно и первые квантовые поправки.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения граничных температур линий плавления модификаций типа NaCl (температур тройных точек T_1 и T_2), максимальные температуры, для которых имеются экспериментальные данные P_m [11–14], и используемые в расчетах значения ρ , σ и τ для обеих модификаций.

Как и в случае кристаллов инертных газов [4], уравнения (1) и (2) дают близкие значения, а результаты по уравнению (3) отличаются от них, особенно для CsCl, причем расхождение растет с повышением температуры. Поэтому в табл. 2 для каждого вещества приводятся значения, вычисленные по уравнению (3) и полученные с помощью (1) или (2). Результаты для P_m сравниваются с данными, рассчитанными по эмпирическому уравнению линий плавления [11–14]

$$P_m(T) = P_i + A[(T/T_i)^{c_i} - 1] \quad (i=1, 2), \quad (6)$$

где $P_i = P_m(T)$ – давления в тройных точках.

Для модификаций типа NaCl результаты, полученные из уравнений (1) и (2), лучше согласуются с опытом, чем (3), как и в случае кристаллов инертных газов [4]. Возможно, это связано с тем, что их решетки обладают одинаковой симметрией. Для модификаций типа CsCl наилучшее согласие дает энергетический критерий (3): результаты в основном совпадают с опытными данными в пределах экспериментальных погрешностей и удовлетворительно согласуются даже с величинами, полученными экстраполяцией экспериментальных данных (при $T > T_3$). Зависимость $V_s(T)$ по (3) в широких пределах температур аппроксимируется линейной функцией; что согласуется с опытными данными, имеющимися для CsCl [14].

Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы

Поступило в редакцию
17.VI.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Стришов С. М. Термодинамика плавления простых веществ. – УФН, 1974, т. 114, № 1, с. 3.
2. Ross M. Generalized Lindemann melting law. – Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 233.
3. Пагарейшвили Д. Ш. Некоторые новые критерии термодинамического сходства неорганических кристаллов при температуре их плавления. – ТВГ, 1980, т. 18, № 5, с. 985.
4. Zubov B. И. О полуэмпирических законах плавления. – ЖФХ, 1981, т. 55, № 8, с. 2171.
5. Магалинский В. Б. Теория фазового перехода жидкость – твердое тело на основе энтропийной статистико-геометрической концепции. – В кн.: Проблемы статистической и квантовой физики. М.: Изд. УДН, 1978, с. 17.
6. Zubov V. I. Higher anharmonicity in the improved unsymmetrized self-consistent field approximation for a crystal. – Phys. stat. sol. (b), 1978, v. 87, p. 385; v. 88, p. 43.
7. Zubov B. И., Сулейман С. Ш. К уравнениям состояния сильно ангармонических кристаллов со сложной решеткой. – Изв. вузов. Физика, 1979, т. 22, № 11, с. 40.
8. Zubov B. И., Сулейман С. Ш. К термодинамике многокомпонентных кристаллов в улучшенном несимметризованном приближении самосогласованного поля. – Изв. вузов. Физика, 1980, т. 23, № 9, с. 96.
9. Zubov V. I. On the theory of phase transition between a strongly anharmonic crystal and gas. – Phys. stat. sol. (b), 1979, v. 94, p. K105.
10. Базаров И. П., Георгиян Э. В., Когенко В. В. Статистическая теория полиморфных превращений. М.: Изд. МГУ, 1978, с. 44.
11. Pistorius C. W. F. T. Melting curves of the potassium halides at high pressures. – J. Phys. Chem. Sol., 1965, v. 26, p. 1345.
12. Pistorius C. W. F. T. Melting curves of rubidium halides at high pressures. – J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1557.
13. Clark S. P., Jr. Effect of pressure on the melting points of eighth alkali halides. – J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1526.
14. Vaidya S. N., Kennedy G. C. Effect of pressure on the melting of cesium chloride. – J. Phys. Chem. Sol., 1971, v. 32, p. 2301.