

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1

СРЕДНЯЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ АТОМНЫХ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ. II. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Л. Т. Бугаенко, С. М. Рябых*

(лаборатория радиационной химии)

Проведено сопоставление физико-химических свойств 72 металлов в жидком состоянии со средней электронной плотностью валентных электронов. Показано, что такие свойства, как температура кипения, теплота испарения, температура, при которой давление пара достигает заданной величины, вязкость и ее энергия активации, поверхностное натяжение и его температурный коэффициент, температурный коэффициент электропроводности и плотности, сжимаемость, число ядер и число валентных электронов в единице объема, изменение объема при плавлении, коэффициент объемного расширения, удовлетворительно коррелируют со средней электронной плотностью валентных электронов. Не обнаружено корреляции со средней электронной плотностью валентных электронов у таких свойств, как плотность, тепло- и электропроводность и теплоемкость.

В работе [1] было показано, что средняя электронная плотность атомных валентных электронов металлов является таким параметром, который позволяет рассматривать физико-химические свойства твердых металлов, не подразделяя элементы на различные подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева. Было продемонстрировано, что большинство свойств металлов (тепловые, термодинамические, кинетические, структурные, электрические и др.) удовлетворительно коррелируют со средней электронной плотностью валентных электронов $\rho_{\text{вн}}$, определенной следующим образом:

$$\rho = \frac{n_e}{V_{\text{ат}} - V_{\text{ион}}},$$

где n_e – число валентных электронов в атоме (это число выбиралось наименьшим), $V_{\text{ат}}$ и $V_{\text{ион}}$ – объемы атома и иона данной валентности. Для расчетов объемов использовали значения металлических и ионных радиусов из [2]. Предложенная модель определения $\rho_{\text{вн}}$ является, конечно, упрощенной, поскольку ограничивается шаровым приближением, поэтому коэффициент корреляции невысок [1], но в то же время качественно была показана определенная связь перечисленных выше свойств с электронной плотностью металлов. В то же время такие свойства металлов, как магнитные, сверхпроводимость, отражательная способность, не показали корреляции со средней элект-

ронной плотностью, определенной вышеуказанным способом, что, вероятно, связано с наличием пространственной структуры электронной плотности, не сводимой к шаровой.

В расплавах металлов сохраняются ближний порядок и металлическая связь [3, 4], «металлический» радиус атома металла может быть экспериментально определен, поэтому, в принципе, можно распространить представление о средней электронной плотности $\rho_{\text{вн}}$ и на жидкие металлы. Представляет интерес вопрос о корреляции физико-химических свойств и средней электронной плотности в расплавах металлов.

При повышении температуры межатомные расстояния возрастают, поэтому величина $\rho_{\text{вн}}$ понижается. Однако достаточно определенной информации о металлических радиусах в расплавах не имеется. Ионные радиусы в этом интервале температур практически не должны изменяться. Поэтому мы для расплавов металлов использовали те же значения средней электронной плотности, что и для металлов в твердом состоянии при комнатной температуре. Для металлов, находящихся в плотнейших упаковках, межатомное расстояние при расплавлении возрастает на 3–5%, для элементов, кристаллизующихся в низших сингониях, эта величина больше, но не превышает 14% (Ga), так что возможная ошибка не превышает неопределенности в величинах $\rho_{\text{вн}}$ (этот вывод сделан по данным [3–5] для двадцати двух элементов). Для рассматриваемых в на-

* Кафедра химии Кемеровского государственного университета.

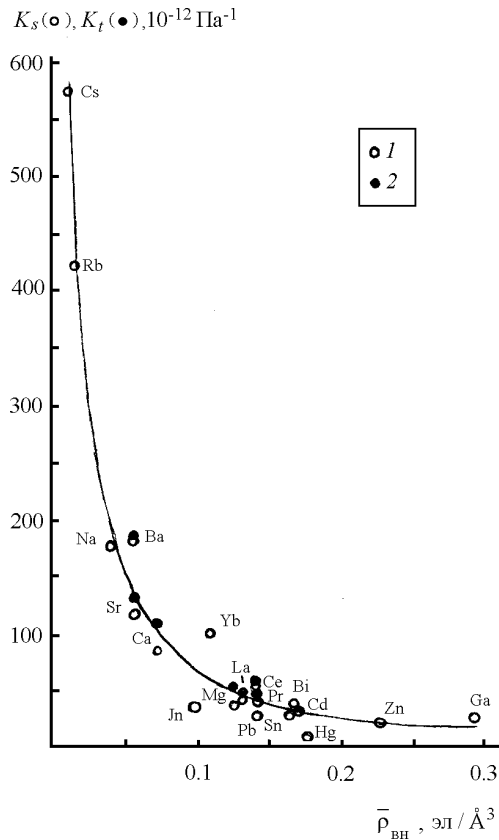


Рис. 1. Зависимость: 1 – адиабатической (k_s), 2 – изотермической (k_t) сжимаемости расплавов металлов в точке плавления [6, 7] от средней электронной плотности

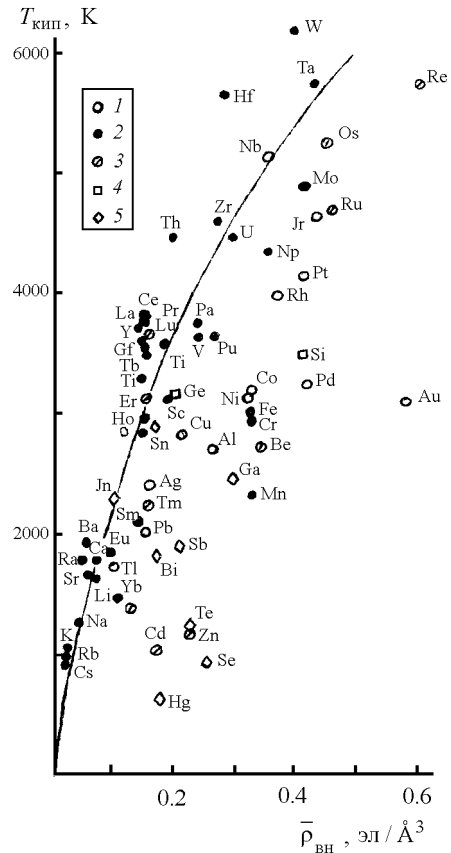


Рис. 3. Зависимость температуры кипения от средней электронной плотности [6, 7]. Обозначения см. в подписи к рис. 2

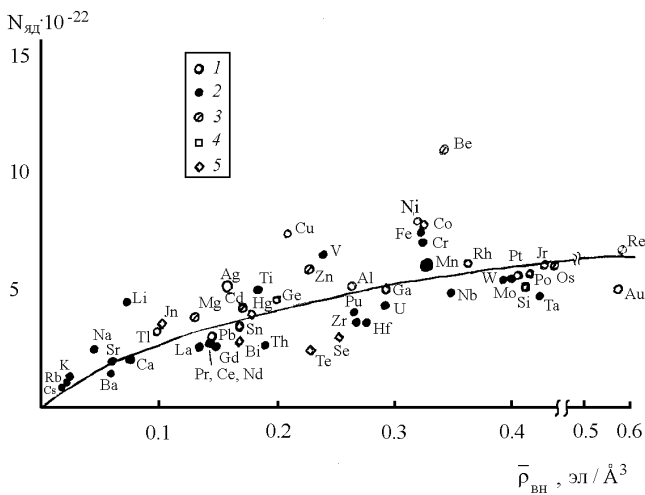


Рис. 2. Зависимость числа ядер в 1 см^3 от средней электронной плотности при температуре плавления. Решетки: 1 – ГЦК типа Cu, 2 – ОЦК типа α -W, 3 – ГПУ типа Mg, 4 – кубическая типа алмаза, 5 – другие

стоящей работе элементов величины $\rho_{вн}$ представлены в таблице.

Зависимость различных физико-химических свойств расплавленных металлов (72 элемента) от средней электронной плотности представлены на рис. 1–5 и в таблице. Приведены данные по восемнадцати различным свойствам.

Коэффициент сжимаемости при температуре плавления (рис. 1), как и для твердых металлов, обратно пропорционален средней электронной плотности. Сами коэффициенты сжимаемости у расплавов с точностью до 2 такие же, как и у твердых металлов. Аналогичную зависимость имеет и коэффициент линейного расширения β при нагревании (таблица), но диапазон изменения этой величины существенно меньше, чем для твердых металлов.

Плотность d в жидком состоянии известна для большинства металлов (таблица). Из этой величины легко рассчитать концентрацию атомов на единицу объема (рис. 2) и концентрацию валентных электронов на единицу объема, которая линейно возрастает с ростом средней электронной плотности N_e (таблица). Для ряда металлов известна температурная зависимость изменения плотности $(1/d)(dd/dT)$. Коэффициент температурного изменения

Продолжение таблицы

0.361	Rh	ГЦК	2793	494	–	–	–	–	(10.8)	–	18.89	(10.0)	–	–	–
0.393	W	ОЦК	41.47	850	–	–	–	–	(17.6)	–	22.97	(8.5)	–	–	–
0.403	Mo	ОЦК	33.75	552	–	–	–	–	(9.34)	–	23.36	(10.0)	–	–	–
0.404	Pt	ГЦК	2804	510	–	–	–	–	19.0	0.153	23.36	8.3	–	–	–
0.410	Si	Куб	1938	445	0.94	–	–	–9.6	2.51	0.127	21.46	–	–	80	0.113
0.414	Pd	ГЦК	2240	353	–	–	–	–	10.49	0.120	23.59	(8.3)	–	–	–
0.423	Ta	ОЦК	3978	744	–	–	–	–	(15.0)	–	24.88	–	–	–	–
0.426	Ir	ГЦК	3082	612	–	–	–	–	(20.0)	–	24.86	(9.3)	–	–	–
0.437	Os	ГПУ	3512	750	1.71	–	–	–	(20.1)	–	25.3	(8.3)	–	–	–
0.452	Ru	ГПУ	3468	602	–	–	–	–	(10.9)	–	25.72	(10.0)	–	–	–
0.578	Au	ГЦК	2059	348	5.0	15.9	–	5.1	17.36	0.086	5.28	7.0	–	31.2	0.014
0.590	Re	ГПУ	4036	744	–	–	–	–	(18.8)	–	36.33	–	–	–	–
0.97	B	Ром	2898	3841	–	–	–	–	2.08	–	34.60	–	–	–	–

Примечания. $\rho_{\text{вн}}$ – средняя электронная плотность (электрон/Å³); T_p – температура, при которой давление пара над расплавом достигает величины 1 мм рт. ст. (К); $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения при температуре плавления (кДж·моль⁻¹) [6, 7]; η – вязкость при температуре плавления, мН·с·м⁻¹·К⁻¹ [8]; $E_{\text{ввз}}$ – энергия активации вязкого течения кДж·моль⁻¹ [8]; β – коэффициент объемного расширения (10⁻⁴·К⁻¹); $\Delta V/V$ – изменение объема при плавлении (%) [3–5]; d – плотность при температуре плавления (г·см⁻³) [8], $(1/d)(dd/dT)$ – температурный коэффициент изменения плотности (К⁻¹) [8]; N_e – число валентных электронов на единицу объема (см⁻³·10⁻²²); c_p – теплоемкость расплава при температуре плавления (кал·г·атом⁻¹·К⁻¹) [3]; λ – теплопроводность расплава при температуре плавления (Дж·см⁻¹·с⁻¹·К⁻¹) [3]; ρ – электросопротивление расплава при температуре плавления (Ом·м·10⁻⁸) [3]; α_L – температурный коэффициент изменения электросопротивления в расплаве ($\alpha_L = (1/\rho)(d\rho/dT)$, К⁻¹) [3]. Средняя электронная плотность приведена для комнатной температуры.

В скобках приведены оценочные значения.

–

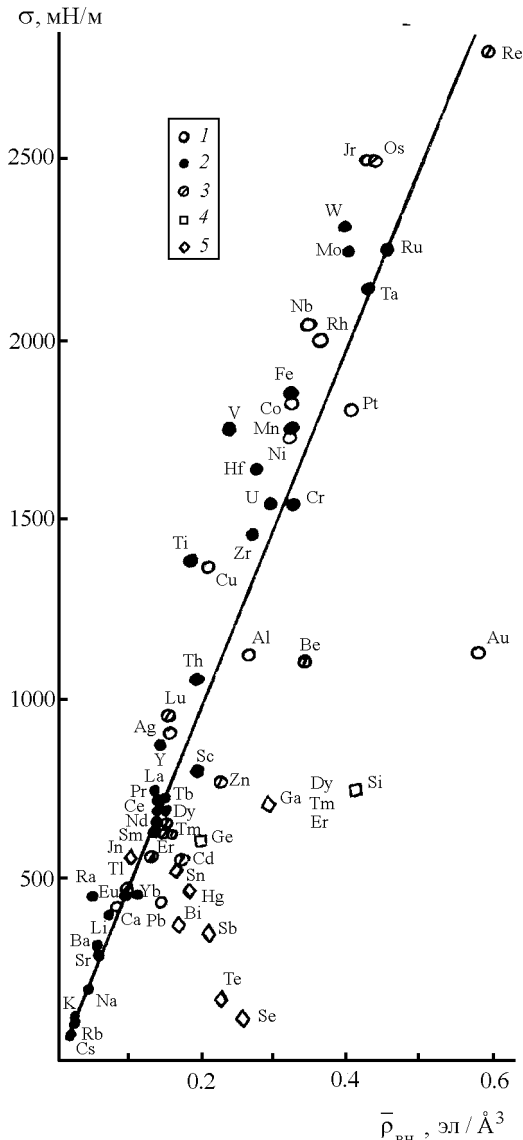


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения в точке плавления от средней электронной плотности (взято среднее значение по данным [6–9]). Обозначения см. в подписи к рис. 2

плотности тем выше, чем ниже средняя электронная плотность. В момент плавления происходит изменение объема (как правило, он возрастает). Коэффициент изменения объема $\Delta V/V$ для большинства элементов возрастает с $\rho_{вн}$ (таблица). Исключение составляют висмут и галлий – металлы с низкой сингонией кристаллической решетки, хотя для других металлов с такой же низкой сингонией (ртуть, кадмий, олово и др.) отличия от металлов с плотнейшими упаковками нет.

Температура кипения (рис. 3) возрастает с повышением средней электронной плотности. Такой же характер имеют и зависимости теплоты испарения $\Delta H_{исп}$ и температуры T_p , при которой давление пара достигает заданной величины (таблица). В то же время теплопроводность λ и теплоемкость c_p (таблица) для расплавов, как и

для твердых металлов, не имеют явной зависимости от средней электронной плотности. Не имеет явной зависимости и электросопротивление ρ , но температурный коэффициент электросопротивления ρ_T понижается (таблица) по мере увеличения средней электронной плотности.

Поверхностное натяжение расплавов металлов при температуре плавления практически линейно повышается с ростом средней электронной плотности, как и следовало ожидать, поскольку по мере возрастания электронной плотности взаимодействие между атомами возрастает (рис. 4). В соответствие с этим температурный коэффициент поверхностного натяжения, как показано на рис. 5, понижается по мере роста средней электронной плотности. Так же почти линейно возрастает и вязкость расплавов в точке плавления при увеличении средней электронной плотности η . Аналогично изменяется энергия активации вязкости $E_{вяз}$.

Интересно провести сопоставление зависимостей различных физико-химических свойств от средней электронной доли для расплавов и для твердых металлов. Как и ранее [1], мы не определяем точный характер зависимости, поскольку нет точных значений средней электронной плотности, не определено однозначно валентное состоя-

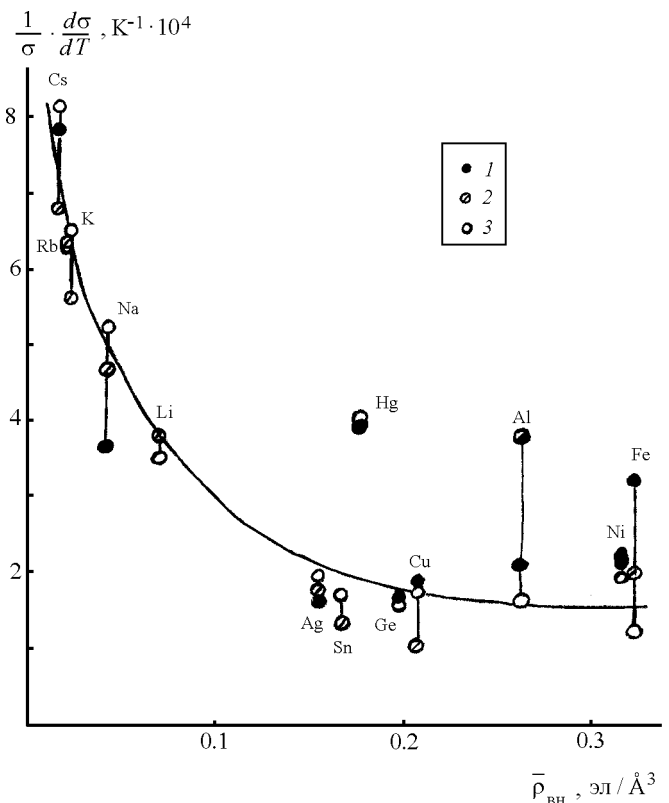


Рис. 5. Зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения при температуре кипения от средней электронной плотности по данным: 1 – [6, 7], 2 – [8], 3 – [9]

ние металла, но качественно характер кривых можно выявить. Можно сделать общее утверждение, что для сопоставимых свойств зависимости от средней электронной плотности одинаковы и для твердых металлов и для их расплавов. Так, удовлетворительная линейная зависимость наблюдается для числа валентных электронов в единице объема (при наименьших возможных валентностях). Возрастание (линейная или параболическая зависимость) наблюдается для температур кипения и плавления, для теп-

лот плавления и испарения, для концентрации ядер, для температуры, при которой давление пара достигает заданной величины. Обратная зависимость от средней электронной плотности проявляется для коэффициентов изотермического сжатия, теплового расширения, температурного коэффициента электросопротивления. А такие свойства, как плотность, теплопроводность, теплоемкость и электросопротивление, явной зависимости от средней плотности не проявляют ни для металлов, ни для их расплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. 24. С. 315.
2. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. // Современная кристаллография. Т. 2. М., 1979. С. 75.
3. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М., 1972.
4. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М., 1988.
5. Тонков Е.Ю. // Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. Кн. 2. М., 1988.
6. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М., 1976.
7. Физические величины. Справочник / Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова. М., 1991.
8. Metals Reference Book / Ed. C. J. Smithells. L., 1944.
9. Сумм Б.Д. // ЖФХ. 1992. 66. С. 1946.

Поступила в редакцию 10.11.97