

УДК 621

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕМЕНТОВ

А. В. Горшков

Государственное унитарное предприятие «НПО "Орион"», Москва, Россия

Получены уравнения зависимости коэффициента самодиффузии, динамической вязкости, энтропии и энтальпии плавления элементарных жидкостей от характеристик элементов. Уравнения содержат только табличные значения атомной массы, атомных радиусов, параметра кристаллической решетки, плотности, температуры плавления и позволяют рассчитывать указанные параметры с точностью на уровне экспериментальной ошибки их определения. Предложена гипотетическая модель строения жидкости. Показано, что основное влияние на свойства жидкостей оказывают атомная масса, параметр решетки исходных кристаллов и температура плавления элементов.

Жидкое состояние вещества значительно труднее поддается теоретическому описанию, чем газообразное или твердое. В настоящее время отсутствует даже модель "идеальной" жидкости, что существенно осложняет процесс создания общей теории жидкости. "Такая теория должна объяснить термодинамические свойства жидкости, ее энтропию, энтальпию, уравнение состояния и т. п. Далее теория должна описать явления переноса — вязкость, диффузию, теплопроводность. Наконец, такая теория должна охватить явления рассеяния жидкостями различных излучений" [1].

Существуют три основных направления развития теории жидкого состояния [1—4]:

создание приближенных моделей строения жидкости;

полуэмпирический метод определения взаимосвязи параметров жидкости друг с другом и со свойствами образующих жидкость элементов и исходных кристаллов;

метод молекулярной динамики, заключающийся в полном статистическом расчете, в котором используются лишь данные об энергии взаимодействия молекул.

Данная статья содержит элементы первого и второго направлений. Ее цель — построение уравнений зависимости кинетических (коэффициент самодиффузии, динамическая вязкость) и термодинамических (энтропия и энтальпия плавления) параметров элементарных жидкостей от характеристик элементов и исходных кристаллов. Работа проводилась поэтапно в следующей последовательности:

искомая зависимость определялась для самого "структурно-чувствительного" параметра — коэффициента самодиффузии;

на основании полученных данных разрабатывалась гипотетическая модель строения жидкости при температуре плавления и устанавливалась связь между термодинамическими параметрами и параметрами модели;

с помощью модели определялись зависимости энтропии и энтальпии плавления от свойств элементов.

Самодиффузия и динамическая вязкость

Для построения эмпирических зависимостей использовались данные о значениях коэффициента самодиффузии в жидкой фазе при температуре плавления D ($T_{пл}$) следующих элементов: Li, Na, K, Rb, Cs, Hg, Ga, In, Si, Sn, Pb [3], Al, Ge, Sb [2], Bi [4].

Из самых общих представлений о процессах диффузии следует, что коэффициент диффузии D пропорционален произведению частоты скачков атомов из

одного положения в другое ω и квадрата расстояния Δ , на которое этот скачок совершается ($D \sim \Delta^2 \omega$) [4, 5].

Априори значения ω и Δ в жидкости неизвестны. Поэтому предположим, что величина Δ зависит от атомного радиуса r_a для металлов и ковалентного радиуса r_k для элементов IVB, VB групп периодической таблицы ($\Delta = f(r)$), а величина ω зависит от частоты колебания атомов ν в кристалле при температуре плавления ($\omega = f(\nu)$). Величина ν описывается уравнением Линдемманна [6]

$$\nu = C (T_{пл} M V^{2/3})^{1/2}, \text{ с}^{-1}, \quad (1)$$

где $T_{пл}$ — температура плавления элемента, К;
 M — атомная масса элемента, кг;
 V — атомный объем элемента, равный M/d (d — плотность элемента, кг/м³), м³;
 C — параметр, равный $2,06 \cdot 10^{12}$ кг^{1/2}·м/с К^{1/2}.

Проведенный в статье анализ возможного вида функций $f(r)$, $F(\nu)$ показал, что наилучшие результаты могут быть получены при $\Delta = ar$, $\omega = b\nu$ (a, b — коэффициенты пропорциональности). Поэтому эмпирическая зависимость величины коэффициента самодиффузии при температуре плавления $D(T_{пл})$ от характеристик элементов искалась в виде:

$$D(T_{пл}) = A r^2 \nu, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (2)$$

где $r = r_a$ — для металлов, м;
 $r = r_k$ — для элементов IV, VB групп, м;
 A — коэффициент пропорциональности.

При расчете значения атомных радиусов брались по Бокио, а ковалентных — по Полингу [7]; значения M , $T_{пл}$, d -элементов приведены в [8]. Рассчитанные по (1) значения ν , а также значения атомных и ковалентных радиусов приведены в табл. 1. (Значения для Si и Ge приводятся по [2]). Расчет коэффициента A проводился методом наименьших квадратов. Соответствие расчетной модели экспериментальным данным оценивалось с помощью коэффициента детерминации K_A , показывающего, какую долю разброса объясняет расчетная зависимость [9]. Чем ближе значение K_A к 1, тем лучше модельное приближение.

Установлено, что для металлов искомая зависимость имеет вид:

$$D(T_{пл}) = (3,85 \pm 0,42) 10^{-2} \nu r_a^2, \text{ м}^2/\text{с}; \quad (3)$$

$$K_A = 0,9832.$$

Для элементов IVB, VB групп:

$$D(T_{пл}) = (6,25 \pm 0,54) 10^{-2} \nu r_k^2, \text{ м}^2/\text{с}; \quad (4)$$

$$K_A = 0,9712.$$

Близость значений K_A к 1 свидетельствует о хорошем описании экспериментальных данных указанными уравнениями.

Нетрудно видеть, что коэффициент пропорциональности для металлов равен $1/26$, а для элементов IVB, VB групп — $1/16$. Поэтому уравнения (3), (4) с учетом уравнений (1), (2) можно представить в следующем виде:

металлы:

$$D(T_{пл}) = 1/26 C (T_{пл} M V^{2/3})^{1/2} r_a^2, \text{ м}^2/\text{с}; \quad (5)$$

элементы IVB, VB групп:

$$D(T_{пл}) = 1/16 C (T_{пл} M V^{2/3})^{1/2} r_k^2, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

Сравнение расчетных уравнений (5), (6) и экспериментальных значений $D(T_{пл})$, приведенное в табл. 1, свидетельствует об их хорошем соответствии.

Таблица 1

Значения частоты колебания атомов ν , коэффициентов самодиффузии D и вязкости η элементарных жидкостей при температуре плавления

Элемент	Частота колебаний $\nu \cdot 10^{12}, \text{с}^{-1}$	Радиусы элементов $r \cdot 10^{-10}, \text{м}$			Коэффициент самодиффузии $D \cdot 10^{-9}, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$		Динамическая вязкость $\eta \cdot 10^{-3}, \text{Па} \cdot \text{с}$	
	ν	r_a	r_k	$r_{и}$	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Литий	7,08	1,55		0,68	6,50	6,54	0,60	0,74
Натрий	2,84	1,89		0,98	4,06	3,90	0,69	0,70
Калий	1,69	2,36		1,33	3,71	3,62	0,52	0,51
Рубидий	1,03	2,48		1,49	2,24—	2,44	0,67	0,63
					2,70			
Медь	4,95	1,28		0,98	3,96	3,12	3,53	3,24
Серебро	3,20	1,44		1,13	2,60	2,55	3,85	3,13
Цинк	3,21	1,39		0,83	2,02	2,38	3,06	2,87
Ртуть	0,92	1,60		1,12	1,00	0,91	1,54	1,68
Алюминий	5,62	1,43		0,57	6,30	4,42	1,26	2,73
Галлий	1,88	1,39		0,62	1,73	1,40	2,04	2,55
Индий	1,59	1,66		1,30	1,66	1,68	1,37	1,43
Олово	1,68	1,58		1,02	2,05	1,61	2,18	2,25
Свинец	1,33	1,75		1,26	2,19	1,57	2,45	2,23
Кремний	7,00	1,34	1,17		6,80	5,99	1,30	1,55
Германий	2,29	1,39	1,22		1,67	2,13	1,10	1,94
Сурьма	2,13	1,61	1,36		1,90	2,46	1,70	1,67
Висмут	1,14	1,82	1,46		1,68	1,52	1,60	1,30
Кислород	1,71	0,74		1,36		0,36	0,80	0,81
Неон	0,94	1,60				0,93	0,15	0,12
Аргон	1,03	1,92					0,28	0,22

Существующие модели диффузии в жидкости можно подразделить на активационные и безактивационные. В тех и других моделях переход атома в новое положение происходит, когда возле него в результате флуктуации плотности, объема, координационного числа оказывается “дырка”, “полость”, “свободное место” [1, 3, 4]. Не вдаваясь в механизм возникновения этих “образований”, будем называть их “дефектами”. В твердых телах коэффициент самодиффузии равен произведению коэффициента диффузии дефекта, посредством которого осуществляется диффузионный перенос, и его концентрации, выраженной в атомных долях [5]. Предположим справедливость этого положения и для жидкости при $T = T_{пл}$. Тогда коэффициенты $1/26, 1/16$ в (5), (6) можно рассматривать как атомную долю ответственного за диффузию дефекта, а величину $C(T_{пл}/\text{м} \nu^{2/3})^{1/2} r^2$, равную νr^2 , — как его коэффициент диффузии. В этом случае, каков бы ни был механизм образования “дефекта” в микрообласти (МКО) из 26 (металлы) или 16 (элементы IVB, VB групп) атомов, он всегда присутствует. Интересно отметить, что числа 16 и 26 имеют вполне определенный физический смысл. В элементах с алмазной решеткой в состав двух ближайших к фиксированному атому координационных сфер входит 16 атомов, а в металлах с ОЦК, ГЦК-решеткой число атомов в трех координационных сферах равно 26.

Таким образом, в пределах двух или трех координационных сфер всегда присутствует ответственный за диффузионный перенос “дефект”, концентрация “дефекта” в МКО равна $1/16$ или $1/26$, коэффициент диффузии “дефекта” равен

$C(T_{пл} / M v^{2/3})^{1/2} r_a^2 (r_k^2)$, при этом коэффициент самодиффузии при температуре плавления описывается в (5), (6).

Динамическая вязкость η и коэффициент самодиффузии жидкости связаны между собой уравнением Стокса-Эйнштейна [3]:

$$D = kT/6 \pi r \eta, \quad (7)$$

где k — константа Больцмана;

r — радиус диффундирующей частицы.

Это позволяет на основании уравнений (5), (6) построить эмпирические зависимости для расчета вязкости расплавов при температуре плавления. Проведенный анализ показывает, что лучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных достигается, если принять для металлов $r = r_{и}$ ($r_{и}$ — ионный радиус), а для элементов IVB, VB групп $r = r_a$ (значения $r_{и}$ — по [7]). Подставляя (5), (6) в (7), после несложных преобразований получим:

металлы:

$$\eta(T_{пл}) = 3,874 \cdot 10^{-35} r_w/r_{и} (M T_{пл})^{1/2} V^{1/3} W^{-1}, \quad \text{Па·с}, \quad (8)$$

где $W = 4 / 3\pi r_a^3$, м³;

элементы IVB, VB групп:

$$\eta(T_{пл}) = 2,384 \cdot 10^{-35} r_w/r_a (M T_{пл})^{1/2} V^{1/3} W^{-1}, \quad \text{Па·с}, \quad (9)$$

где $W = 4 / 3\pi r_k^3$, м³.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений $\eta(T_{пл})$ приведено в табл. 1. (Экспериментальные значения вязкости Si, Ge, Sb взяты по данным [2], остальные элементов — по данным [4]).

Уравнение (8) справедливо не только для металлов, но и для жидких газов, которые в кристаллическом состоянии имеют типичные для металлов кубические решетки. В качестве примера в табл. 1 показаны результаты расчета $\eta(T_{пл})$ для неона, аргона и кислорода. При расчете использовались значения рентгеновской плотности элементов по [10], значения радиусов элементов по — [7], экспериментальные значения $\eta(T_{пл})$ приведены по [8].

Гипотетическая модель строения жидкости. Энтальпия и энтропия плавления. Теплота атомизации

Из предыдущего раздела видно, что кинетические свойства жидкости зависят от характеристик элементов и концентрации микрообластей, включающих в себя атомы двух или трех координационных сфер. Вид функций радиального распределения атомов в жидкостях, полученных методом рассеяния электронов, нейтронов, рентгеновских лучей, свидетельствует о сохранении ближнего порядка также в пределах двух-трех координационных сфер [1—4]. Поэтому можно ожидать, что в пределах отмеченных МКО сохраняется характерное для кристаллической решетки расположение атомов.

Для определения зависимости энтропии $\Delta S_{пл}$ и энтальпии $\Delta H_{пл}$ плавления от характеристик элементов предположим, что гипотетическое строение жидкости при температуре плавления можно описать теорией плотнейших шаровых упаковок [7]. Только в отличие от кристалла "шарами" являются не атомы, а МКО. В такой структуре, помимо шаров, имеются еще и пустоты (тетраэдрические и октаэдрические). На один шар плотнейшей упаковки радиуса R_0 приходится две тетраэдрические пустоты (ТП) радиуса $0,22 R_0$ и одна октаэдрическая пустота (ОП) радиуса $0,41 R_0$.

Энтропия, как известно, является мерой разупорядочения системы. Это позволяет считать возможным существование связи между энтропией и неопределенностью представлений о структуре системы [2]. Если бы атомы жидкости располагались только в МКО с ближним порядком, то энтропия системы при переходе из твердого состояния в жидкое практически не менялась бы. Распределение атомов и в МКО, и в пустотах приводит к увеличению неопределенности представлений о структуре системы и соответственно энтропии. Поэтому предположим, что $\Delta S_{\text{пл}}$ зависит от заполненности пустот. Поскольку объем ОП почти в восемь раз больше объема ТП, наиболее вероятным представляется заполнение именно ОП. При плавлении твердого тела атомы могут попасть в пустоты или непосредственно из кристалла, или из МКО. В обоих случаях атом должен разрывать связи с соседними атомами, т. е. происходит своеобразный процесс испарения. Вследствие этого можно ожидать, что $\Delta H_{\text{пл}}$ зависит от теплоты испарения (атомизации) и концентрации "испарившихся" в пустоты атомов.

Таким образом, изложенная гипотетическая модель предсказывает зависимость $\Delta S_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ от заполненности и концентрации атомов в пустотах. Поэтому для поиска эмпирических зависимостей $\Delta S_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ необходимо определить эти параметры.

Атомная концентрация находящихся в МКО атомов (N_1) может быть рассчитана по уравнению:

$$N_1 = NV \cdot 100 / 4 / 3\pi R_0^3 N_a, \text{ ат. \%}, \quad (10)$$

где R_0 — радиус МКО;

N_a — число Авгадро;

N — количество атомов в МКО ($N = 26$ для металлов, $N = 16$ для полупроводников и полуметаллов).

Данные по межатомным расстояниям в жидкой фазе недостаточно полны и точны [4]. В связи с этим считалось, что радиус МКО зависит от его предыстории в кристалле, т. е. определяется характеристиками кристаллической решетки (тип решетки, ее параметр). Поэтому для различных решеток величина R_0 представлялась в виде $R_0 = m a(c)$, где $a(c)$ — параметр решетки; m — параметр, подбираемый эмпирически. Данные различных авторов по значению атомных объемов жидкостей расходятся [2, 11]. Поэтому принималось, что $V = M/d$ (d — плотность элемента, измеренная при нормальных условиях). Поскольку параметр m подбирается эмпирически, то это позволяет учесть возникшую ошибку в определении атомного объема жидкой фазы при расчете концентрации N_1 .

Для основных кристаллических решеток получены следующие зависимости: объемно центрированная кубическая (ОЦК) — $R_0 = 1,469a$; гранецентрированная кубическая (ГЦК) — $R_0 = 1,167a$; гексагональная компактная (ГК) — $R_0 = 1,1084(a + 0,3c)$; алмазная $R_0 = 0,812a$. При расчетах использовались значения d , приведенные в [8], для алмаза — в [12], значения параметра решетки, приведенные в [10] для Li, Na, Al — в [13].

Атомная концентрация "испарившихся" в пустоты атомов N_2 , атомные концентрации МКО и ОП ($N_{\text{МКО}}$) и степень заполненности пустот G описываются выражениями:

$$N_2 = 100 - N_1, \text{ ат. \%}, \quad (11)$$

$$N_{\text{МКО}} = N_1/N, \text{ ат. \%}, \quad (12)$$

$$G = N_2/N_{\text{МКО}}, \text{ отн. ед.} \quad (13)$$

Рассчитанные значения концентрации "испарившихся" атомов и степени заполненности пустот приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры модели. Расчетные и экспериментальные значения энтропии и энтальпии плавления элементов

Элемент	Параметры модели		Энтропия плавления, энтропийные единицы		Энтальпия плавления, кДж/моль	
	N_2 , ат. %	G , отн. ед.	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
Литий	1,78	0,4712	1,68	1,58	3,2	3,0
Натрий	1,73	0,4577	1,63	1,70	2,5	2,6
Рубидий	1,97	0,5225	1,86	1,79	2,4	2,3
Цезий	1,72	0,4550	1,62	1,69	2,0	2,1
Медь	2,52	0,6721	2,39	2,30	13,6	13,0
Серебро	2,25	0,5985	2,13	2,18	11,0	11,3
Золото	2,43	0,6475	2,30	2,24	12,9	12,7
Магний	2,43	0,6475	2,31	2,40	8,9	8,9
Барий	1,76	0,4658	1,66	1,86	6,8	7,6
Цинк	2,70	0,7215	2,57	2,55	7,4	7,2
Кадмий	3,00	0,8040	2,86	2,44	7,1	6,2
Скандий	2,52	0,6721	2,39	2,30	18,0	16,0
Иттрий	2,49	0,6639	2,36	2,31	17,5	17,1
Актиний	2,34	0,6230	2,22	2,31	12,3	12,0
Алюминий	2,70	0,7215	2,57	2,76	10,0	10,8
Титан	2,62	0,6995	2,49	2,48	20,2	17,1
Гафний	2,77	0,7407	2,64	2,52	24,5	23,9
Тантал	2,27	0,6039	2,15	2,29	29,4	31,4
Вольфрам	2,50	0,6667	2,37	2,30	36,3	35,2
Железо	2,01	0,5333	1,90	2,02	14,4	13,8
Палладий	2,38	0,6339	2,26	2,19	17,3	16,7
Платина	2,25	0,5985	2,13	2,30	18,2	19,7
Церий	2,28	0,6066	2,16	2,10	19,2	20,9
Углерод (алмаз)	10,72	1,921	6,84	7,50	—	—
Кремний	10,74	1,925	6,85	7,18	48,4	49,8
Германий	10,70	1,917	6,82	6,28	34,5	37,0
Сурьма	8,52	1,490	5,30	5,31	20,0	20,4
Теллур	9,19	1,618	5,76	5,78	17,4	17,5

Дальнейший анализ заключался в поиске корреляции между параметрами гипотетической модели N_2 , G и параметрами плавления $\Delta H_{пл}$, $\Delta S_{пл}$. Объектами анализа являлись элементы с металлической (Li, Na, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Mg, Ba, Zn, Cd, Se, Y, Ac, Al, Ti, Hf, Ta, W, Fe, Pb, Pt, Ce) и ковалентной (C, Si, Ge, Sb, Te) типами связи. Использовались значения $\Delta S_{пл}$, приведенные в [2], $\Delta H_{пл}$ Ac, Hf [8], $\Delta H_{пл}$ остальных элементов [10].

Установлено, что энтальпия и энтропия плавления описываются уравнениями:

$$\Delta H_{пл} = 6,1 \cdot 10^{-4} N N_2 Q, \text{ Дж/моль}, \quad (14)$$

$$\Delta S_{пл} = R G \ln A = 1,792 R G, \text{ энтропийные единицы}, \quad (15)$$

где A — число ближайших МКО, окружающих ОП, т. е. координационное число описанной выше гипотетической структуры жидкости ($A = 6$ [7]).

Поскольку $\Delta H_{пл} = \Delta S_{пл} T_{пл}$, то энтальпию плавления можно также описать уравнением:

$$\Delta H_{пл} = RT_{пл} G \ln A = 1,792 RT_{пл} G, \text{ Дж/моль}. \quad (16)$$

Сравнение расчетных и экспериментальных значений $\Delta S_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ (15), (16) свидетельствует об их достаточно хорошем соответствии (см. табл. 2).

Для рассмотренных элементов с учетом значений G (см. табл. 2) энтальпия плавления изменяется от $0,81 RT_{пл}$ для цезия до $3,45 RT_{пл}$ — для кремния.

Из (14), (16) с учетом (11)—(13) можно получить выражение для теплоты атомизации:

$$Q = 2,938 \cdot 10^3 RT_{пл} / N N_{МКО}, \text{ Дж/моль.} \quad (17)$$

Уравнение (17) позволяет достаточно точно рассчитывать энергию атомизации. В качестве примера ниже приведено сравнение экспериментальных [10] и расчетных (в скобках) значений Q (кДж/моль) некоторых элементов: натрий — $91,7(92,2)$; цезий — $78,1(74,9)$; медь — $339,3(339,9)$; золото — $354,4(334,5)$; тантал — $781,6(816,8)$; вольфрам — $851,5(916,5)$; кремний — $468,6(461,7)$; сурьма — $263,1(241,2)$; теллур — $194,6(194,2)$.

Для рассмотренных элементов с учетом значений $N_{МКО}$ ($N_{МКО} = N_2/G$) теплота атомизации изменяется от $29,89 RT_{пл}$ для цезия и до $32,91 RT_{пл}$ — для кремния.

В отличие от энтальпии плавления теплота атомизации практически однозначно определяется температурой плавления элемента. Это позволяет приближенное выражение для оценки Q записать в следующем виде:

$$Q \approx 31,4 RT_{пл} \approx 261 T_{пл}, \text{ Дж/моль.}$$

Резюмируя изложенное выше, можно заключить следующее.

Рассмотренная гипотетическая модель строения жидкости позволяет определить энтропию и энтальпию плавления как функцию отношений концентрации “испарившихся” атомов, для которых ближний порядок уже не существует, к концентрации МКО, где ближний порядок сохраняется, а теплоту атомизации как функцию концентрации областей с ближним порядком и количеством атомов в этих областях.

Зависимость свойств жидкости от характеристик элементов

Уравнения (15)—(17) для расчета энтропии, энтальпии плавления, теплоты атомизации с использованием уравнений (10)—(13) можно преобразовать к виду прямой зависимости $\Delta S_{пл}$, $\Delta H_{пл}$, Q от характеристик элементов:

$$\Delta S_{пл} = 1,792 R(4/3\pi R_0^3 d Na/M - N), \text{ энтропийные единицы;}$$

$$\Delta H_{пл} = 1,792 RT_{пл} (4/3\pi R_0^3 d Na/M - N), \text{ Дж/моль;}$$

$$Q = 29,38 RT_{пл} \left(4/3\pi R_0^3 d Na/M - N \right), \text{ Дж/моль.}$$

Как следует из (5), (6), (8), (9), (15)—(17), кинетические (D , η) и термодинамические ($\Delta S_{пл}$, $\Delta H_{пл}$, Q) параметры элементарных жидкостей зависят от атомной массы, параметра решетки, температуры плавления, атомных радиусов, типа кристаллической решетки, который определяет величину R_0 , вида связи, от которой зависит число атомов в МКО. Величина атомных радиусов определяется типом решетки и ее параметром. Плотность (рентгеновская) зависит от числа частиц в элементарной ячейке, ее объема и атомной массы, т. е. от M_n и типа кристаллической решетки. Поэтому в пределах одной кристаллической группы (ОЦК, ГЦК, ГК, алмаз) перечисленные параметры элементарных жидкостей, несмотря на существенные различия элементов, зависят только от M_n и $T_{пл}$.

Таким образом, атомная масса элемента, отражающая строение атома, параметр кристаллической решетки, характеризующей пространственное расположение атомов в твердом теле, и температура плавления, зависящая от силы связи атомов в кристаллической решетке, несут набор “генетической” информации о состоянии и поведении атомов в жидкости. Эти характеристики элементов полностью определяют:

изменение степени упорядоченности при переходе из твердого состояния в жидкое — энтропия плавления;

энергию, необходимую для разрушения дальнего порядка, — энтальпия плавления;

энергию, необходимую для разрушения ближнего порядка, с последующей атомизацией (при необходимости) молекул газа — теплота атомизации;

интенсивность перемещения атомов — коэффициент самодиффузии;

сопротивление жидкости смещению ее слоев — динамическая вязкость.

Иными словами, состояние и поведение атомов в элементарных жидкостях предопределены природой атома, интегральным показателем которой является атомная масса, и состоянием атомов в кристаллической решетке.

Выводы

Определены уравнения зависимости при температуре плавления коэффициента самодиффузии и динамической вязкости элементарных жидкостей от характеристик элементов: атомной массы, атомных радиусов, плотности, температуры плавления. Уравнения позволяют рассчитывать эти параметры на уровне экспериментальной точности их определения.

Предложена гипотетическая модель строения жидкости при температуре плавления. Согласно модели, атомы жидкости могут располагаться в двух позициях: в МКО, где сохраняется ближайший порядок, и между ними в "пустотах", где ближайший порядок отсутствует. Показано, что энтропия, энтальпия плавления, теплота атомизации однозначно определяются соотношением концентраций атомов в "пустотах" и концентрацией МКО.

На основании модели получены уравнения зависимости энтропии, энтальпии плавления, теплоты атомизации от характеристик элементов: атомной массы, плотности, постоянной решетки, температуры плавления. Проведенное сравнение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует об их хорошем соответствии.

Показано, что рассмотренные свойства элементарных жидкостей зависят в основном от природы их образующих атомов (атомная масса) и свойств исходных кристаллов, характеризующих пространственное расположение атомов в твердом теле (параметр решетки) и силы межатомного взаимодействия (температура плавления).

Литература

1. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. — М.: Металлургия, 1987. — 687 с.
2. Глазов В. М., Айвазов А. А. Энтропия плавления металлов и полупроводников. — М.: Металлургия, 1980. — 172 с.
3. Регель А. Р., Глазов В. М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. — М.: Наука, 1982. — 320 с.
4. Белашенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. — М.: Атомиздат, 1970. — 379 с.
5. Атомная диффузия в полупроводниках/ Под ред. Д. М. Шоу. — М.: Мир, 1975 (Atomic diffusion in semiconductors, ed. By Show D., University Hull England, London — New-York: Plenum Press, 1973).
6. Регель А. Р., Глазов В. М. Энтропия плавления полупроводников// Физика и техника полупроводников. 1995. Т. 29. Вып. 5/6. С. 780—805.
7. Боккий Г. Б. Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971. — 400 с.
8. Физические величины: Справочник/Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1236 с.
9. Айвазян С. А., Енков И. С., Мешалкин Л. Д. Прикладная статистика. Исследование зависимостей. — М.: Финансы и статистика, 1985. — 306 с.
10. Свойства элементов: Справочник/ Под ред. Г. В. Самсонова. Ч. 1. М.: Металлургия, 1976. — 600 с.
11. Уббелонде А. Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Металлургия, 1980. — 376 с. (Ubbelonde A. R. The molten state of matter. Imperial College, London: Gohn Wiley and Sons Ltd, 1978).

12. С м и т Г. Драгоценные камни. — М.: Мир, 1984. — 558 с. (Smith G. F. H. Gemstones. London: Chapman and Hall, 1972).

13. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. — М.: Металлургия, 1988. — 574 с.

SEMI-EMPIRICAL EQUATIONS OF DEPENDENCE OF KINETIC AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF ELEMENTARY LIQUIDS FROM CHARACTERISTICS OF ELEMENTS

A. V. Gorshkov

State Unitary Enterprise «RD&P Center "Orion"», Moscow, Russia

The equations of dependence of coefficient of self-diffusion, dynamic thickness and melting entropy and enthalpy of elementary liquids on the characteristics of the elements are presented in this work. The equations contain only tabular values of atomic mass, atomic radius, parameters of crystal lattice, density, melting temperature and allow to calculate the mentioned parameters with the exactness on the level of experimental mistake of their determination. The hypothetical model of liquids' construction is proposed. It is shown that the characteristics of liquids are influenced mainly by the atomic mass, the parameters of lattice of the initial crystals and the melting temperature of the elements.