

Семинар. Разбор домашней задачи (2 балла)

Параметр взаимодействия Q и его связь с энтальпией смешения

- В теории кристаллических твердых растворов кристаллохимический смысл $\Delta H_{\text{см}}$ заключается в следующем. Образование твердого раствора сопряжено с искажением (деформацией) исходной структуры чистого кристалла. Это связано с различиями радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга изоморфных атомов (ионов).
- Чем больше эти различия, тем больше силы, искажающие кристаллическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом. Данные деформации приводят к повышению внутренней энергии кристалла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов (уменьшению ее абсолютной величины), что объясняет положительный знак $\Delta H_{\text{см}}$.
- Учет возникающих при образовании твердого раствора деформаций приводит к модификации выражения для $\Delta H_{\text{см}}$ - появляется так называемый параметр взаимодействия (называемый также энергией смешения) **Q**:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 \times x_2 \times \mathbf{Q} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{Q} = \Delta H_{\text{см}} / (x_1 \times x_2)$$

Новые правила изоморфизма

- Оба основных условия изоморфизма - близость размеров составляющих кристалл структурных единиц (атомов, ионов, радикалов, молекул) и величин их поляризации (или характеров химической связи) - выражены в энергетическом уравнении:

$$Q = a(\Delta\varepsilon)^2 + b(\Delta r)^2$$

- Q – *параметр взаимодействия* (или *энергия смещения*), a и b некоторые положительные параметры (причем, как мы понимаем, $a \gg b$).
- Действительно, чем больше dr , или $d\varepsilon$, или оба этих различия вместе, тем больше величина Q , а значит, выше критическая температура $T_{кр}$ и тем меньше возможность широких или заметных пределов изоморфных замещений.
- Главные правила изоморфизма являются простым следствием тех причин, которые вызывают повышение энергии в результате геометрической (структурной) или электронной («химической») деформации твердого раствора при образовании его из чистых кристаллов.

2-ая домашняя задача

«Оценка энтальпии смешения по параметру взаимодействия»

Дано:

структурная энергия элементарной ячейки корунда $\text{Al}_2\text{O}_3 = -412,662$ эВ,
а структурная энергия элементарной ячейки эсколаита $\text{Cr}_2\text{O}_3 = -391,086$ эВ

Постройте график энтальпии смешения (в кДж) во всем диапазоне составов, найдите координаты максимума и приведите значение энтальпии для $x(\text{Al})=0,35$

если известно, что:

- 1) энергия изолированной примеси Al в матрице эсколаита составляет - 1,69 эВ,
- 2) а энергия изолированной примеси Cr в матрице корунда составляет +1,91 эВ.

Считать, что параметр взаимодействия изменяется от состава линейно.

Как решать задачу 2

- 1) Нормируем энергию структуры на формулу
- 2) Нормируем энергию дефекта на формулу
- 3) Для расчета энергии смешения в приближении бесконечно разбавленной примеси подставляем в уравнения:

$$Q(\text{Al в Cr}_2\text{O}_3) = E_{\text{деф}}(\text{Al в Cr}_2\text{O}_3) + E_{\text{стр}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) - E_{\text{стр}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

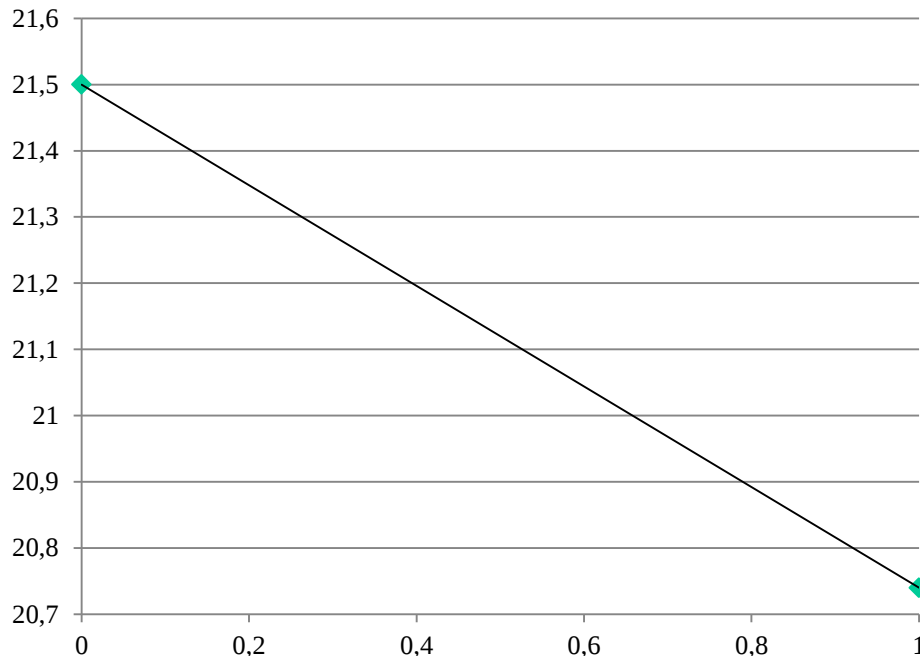
$$Q(\text{Cr в Al}_2\text{O}_3) = E_{\text{деф}}(\text{Cr в Al}_2\text{O}_3) + E_{\text{стр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - E_{\text{стр}}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

- 4) Переводим значения из эВ в кДж (коэффициент знаем!)

	Е (эВ)	Нормируем дефект на формулу	Рассчитываем параметр взаимодействия Для составов 0 и 1	Переводи м эВ в кДж
чистый корунд	-68,78			
чистый эсколаит	-65,18			
Al в Cr ₂ O ₃ (%Cr=100%)	-1,69	-3,38	0,216	20,74
Cr в Al ₂ O ₃ (%Cr=0%)	1,91	3,82	0,224	21,50

Задача оценка энтальпии смешения по параметру взаимодействия. Пример!

5) Рисуем график зависимости Q от состава.
Из условия задачи *он меняется линейно!*



Определяем уравнение линейного тренда Q от x :

$$Q =$$

Рассчитываем Q для $x=0,35$

$$Q_{(0,35)} = \text{ } \text{кДж}$$

Для бинарной смеси $Q = \Delta H / (x_1) * (1 - x_1)$

Подставляем в уравнение значения Q и нужные $(x_1)=0,5$ и $(1-x_1)=0,5$ получаем

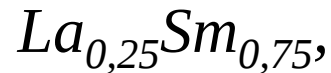
$$\text{ } = \Delta H / 0,25 \text{ следовательно } \Delta H = \text{ } / 4$$

Строим полную кривую $\Delta H(x)$ и находим ее максимум.

На дом:

Считая, что параметр взаимодействия Q изменяется от состава твердого раствора $(La,Sm)PO_4$ линейно,

определите величину энтальпии смешения для состава



если известно, что параметр взаимодействия

La (в матрице $SmPO_4$) = 6,37 КДж,

а параметр взаимодействия

Sm (в матрице $LaPO_4$) = 6,10 КДж.

Постройте полную зависимость энтальпии смешения твердого раствора от состава.