

А.Ю. Гринько

К ВОПРОСУ РАСЧЕТА ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В ТЕОРИИ НАПРАВЛЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Усовершенствована методика расчета зарядовой плотности в теории направленной химической связи. Выявлены количественные соотношения между параметром зарядовой плотности и термодинамическими свойствами ионов. Разработана модель численного определения коэффициента активности углерода в тройной системе.

К определению численных значений химических потенциалов атомов и ионов к настоящему времени сложились и практически независимо друг от друга развиваются два подхода.

Первый, относящийся к термодинамике расплавов, ориентирован на получение уравнений для парциальных и интегральных термодинамических свойств компонентов расплавов, пригодных для дифференцирования.

Второй подход, более строгий, базируется на идеях кристаллохимии и теории химического строения веществ. Этот подход ставит во главу угла проблему оценки реакционной способности атомов и ионов в молекулах и кристаллах. Все основные характеристики межатомных связей – их длина, прочность и полярность – зависят, в первую очередь, от природы двух атомов, образующих данную конкретную связь, и уже во вторую очередь – от природы всех других атомов, которые могут быть одновременно связаны с ними. Такая постановка вопроса предполагает, что путь к решению поставленной задачи – определению численного значения химического потенциала – должен базироваться на двух основных свойствах химического потенциала:

- 1) зависимость от общего состава многокомпонентной системы;
- 2) способность к выравниванию его численных значений в результате межатомного взаимодействия.

Нами было рассмотрено решение этой задачи с позиций теории направленной химической связи, основные положения которой сводятся к следующему [1, 2]:

- до вступления в реакцию состояние электронного облака двух взаимодействующих атомов i и j описывается неполяризованными радиусами Ru_i^0 и Ru_j^0 , а также параметрами $tg\alpha_i$ и $tg\alpha_j$, которые характеризуют изменение электронной плотности при ионизации атомов.

Коэффициенты Ru_i^0 , Ru_j^0 , $tg\alpha_i$, $tg\alpha_j$ для всех атомов табулированы в соответствии с таблицей Менделеева.

• – взаимодействие атомов i и j описывает следующая система нелинейных уравнений, которая в неявной форме обобщает основные физико-химические свойства атомов и ионов:

$$\begin{cases} Ru_i + Ru_j = a, \\ \lg Ru_i = \lg Ru_i^0 - Z_{ij} \cdot tg\alpha_i, \\ \lg Ru_j = \lg Ru_j^0 - Z_{ji} \cdot tg\alpha_j. \end{cases} \quad (1)$$

где a – межъядерное расстояние (длина связи $i-j$), Ru_i , Ru_j – эффективные радиусы ионов i и j , Δe_{ij} – количество электронов, которые берут участие в образовании связи $i-j$, эффективные заряды ионов i та j :

$$Z_{ij} = \frac{\lg \frac{Ru_i^0 \cdot tg\alpha_i}{Ru_j^0 \cdot tg\alpha_j} + \frac{\Delta e_{ij}}{2}}{(tg\alpha_i + tg\alpha_j)} \quad (2)$$

$$Z_{ji} = -\frac{\lg \frac{Ru_i^0 \cdot tg\alpha_i}{Ru_j^0 \cdot tg\alpha_j} + \frac{\Delta e_{ij}}{2}}{(tg\alpha_i + tg\alpha_j)} \quad (3)$$

Зарядовые плотности ρ_l на поверхности ионов элементов вычисляются следующим образом:

$$\rho_l = \frac{0,434}{Ru_i \cdot tg\alpha_i}; \quad \rho_j = \frac{0,434}{Ru_j \cdot tg\alpha_j} \quad (4)$$

При анализе схемы парного взаимодействия особое внимание было уделено проверке обеспечения условия выравнивания электронных плотностей на поверхностях взаимодействующих атомов. Ранее условие $\rho_A = \rho_B$ выполнялось приблизительно при делении Δe на 2 (уравнения (2) и (3), табл.1), т.е. предполагалось, что оба взаимодействующих иона принимают одинаковое участие в образовании связующего электронного облака между реагентами.

Необходимость достижения полного выравнивания по ρ_l играет особенно важную роль при определении парциальных термодинамических свойств соединений, в частности, химических потенциалов компонент.

Таблица 1 Разность значений ρ^I_A и ρ^I_B соединений

Соединение	ρ^I_A	ρ^I_B	$\Delta\rho^I$
SO	3.6049	3.4735	0.1314
SiO	4.3467	4.1342	0.2125
SnO	3.9937	3.6597	0.334
SbO	3.7625	3.4609	0.3016
SeO	3.5439	3.3542	0.1897
ClO	3.1359	3.0426	0.0933
CS	4.4541	4.451	0.0031
CN	5.6649	5.6018	0.0631
CP	4.8063	4.9307	0.1244
PF	3.4888	3.3182	0.1706

Важную информацию о формировании свойств ионов дают результаты расчетов изменения значений ρ^I и $\Delta\rho^I$ при образовании ионов из атомов. Как следует из данных рис.1,2 с численными значениями этих избыточных величин тесно коррелируют термодинамические характеристики процессов гидратации.

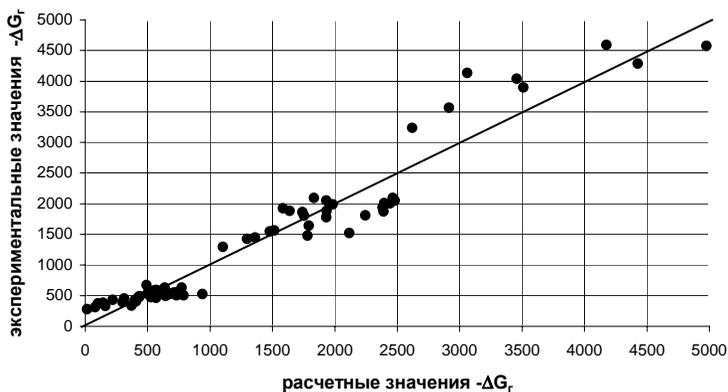


Рис.1 Соответствие экспериментальных и расчетных значений $-\Delta G_2$, вычисленных по формуле:

$$-\Delta G_2 = -780,9578 + 1544,869 \cdot \Delta\rho^I + 131,8997 \cdot Z^Y, \quad r = 0,97$$

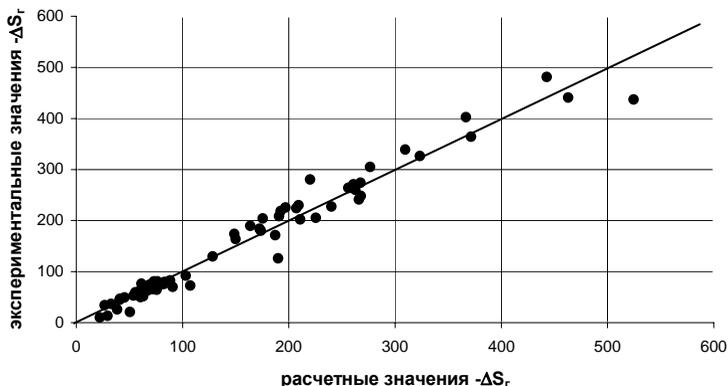


Рис.2 Соответствие экспериментальных и расчетных значений $-\Delta S_2$, вычисленных по формуле

$$-\Delta S_2 = -52,87927 + 156,9579 \cdot \Delta \rho_l + 1,69242 \cdot Z^Y, \quad r = 0,98$$

Использование зарядовых плотностей элементов для описания парциальных термодинамических свойств вытекает логически из физико-химического смысла данных параметров, а также исходя из того, что данные параметры наилучшим образом описывают два основных свойства химического потенциала: способность к выравниванию его численных значений в результате межатомного взаимодействия и зависимость от общего состава многокомпонентной системы.

Проведенные многоплановые исследования позволили достичь полного совпадения значений ρ_l взаимодействующих компонент благодаря распределению общего числа электронов Δe пропорционально $\operatorname{tg} \alpha_i$:

$$Z_{ij} = \frac{\lg \frac{Ru_i^0 \cdot \operatorname{tg} \alpha_i}{Ru_j^0 \cdot \operatorname{tg} \alpha_j}}{(\operatorname{tg} \alpha_i + \operatorname{tg} \alpha_j)} + \Delta e_{ij} \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_j}{\operatorname{tg} \alpha_i + \operatorname{tg} \alpha_j} \quad (5)$$

$$Z_{ji} = -\frac{\lg \frac{Ru_i^0 \cdot \operatorname{tg} \alpha_i}{Ru_j^0 \cdot \operatorname{tg} \alpha_j}}{(\operatorname{tg} \alpha_i + \operatorname{tg} \alpha_j)} + \Delta e_{ij} \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_i}{\operatorname{tg} \alpha_i + \operatorname{tg} \alpha_j} \quad (6)$$

После такой замены условие $\rho_A = \rho_B$ выполняется полностью, как это показано в таблице 2:

Таблица 2. Значения ρ^I_A и ρ^I_B соединений при расчете по уравнениям (5) и (6)

Соединение	ρ^I_A	ρ^I_B	$\Delta\rho^I$
SO	3.5486	3.5486	0.00
SiO	4.2602	4.2602	0.00
SnO	3.8742	3.8742	0.00
SbO	3.6533	3.6533	0.00
SeO	3.4681	3.4681	0.00
ClO	3.0948	3.0948	0.00
CS	4.501	4.501	0.00
CN	5.6348	5.6348	0.00
CP	4.8748	4.8748	0.00
PF	3.4194	3.4194	0.00

Основываясь на экспериментальных данных, любезно предоставленных доктором технических наук Соколовым В.М. (ФТИМС, г.Киев) для систем $Fe-C-Ge$, $Fe-C-Si$, $Fe-C-P$, $Fe-C-Al$ ранее нами [3] была получена модель (7) для вычисления численного значения логарифма активности углерода в такого рода соединениях. Коэффициент корреляции между опытными и расчетными данными по приведенной модели составлял $r = 0,94$.

$$\lg f_C = 1,05 + 55,07 \cdot \frac{\partial d}{\partial X_C} - 89,86 \cdot \frac{X_C \cdot \frac{\partial Z^Y}{\partial X_C}}{T \cdot 10^3} + 18,24 \cdot \text{tg} \alpha_C \quad (7)$$

Получение данной модели, построенной по данным численных значений логарифмов активностей для компонентов при разных температурах, позволило учесть температуру нелинейно, что находится в большем соответствии с основными положениями классической термодинамики, чем предлагаемые нами ранее линейные модели.

Достижение полного выравнивания по ρ^I позволило пойти по второму пути, базирующемуся на идеях кристаллохимии и теории химического строения веществ.

Получена модель коэффициента активности углерода, интерпретация которой представлена на рис.3:

$$f_C = 0.81867 \cdot \rho^I_C^{-1.7063}, \quad r = 0,98 \quad (8)$$

где ρ^I_C – зарядовая плотность на поверхности атома углерода.

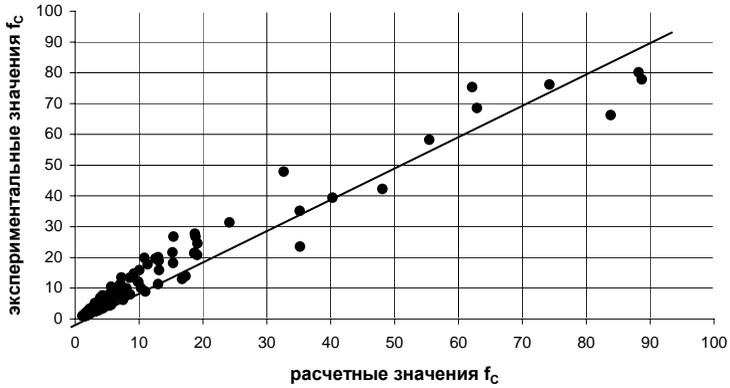


Рис.3 Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных значений активности углерода

Апробация предложенной модели на системах, не вошедших в исходную выборку для систем $Fe-C-Ni$, $Fe-C-As$, $Fe-C-Co$ показала удовлетворительную сходимость.

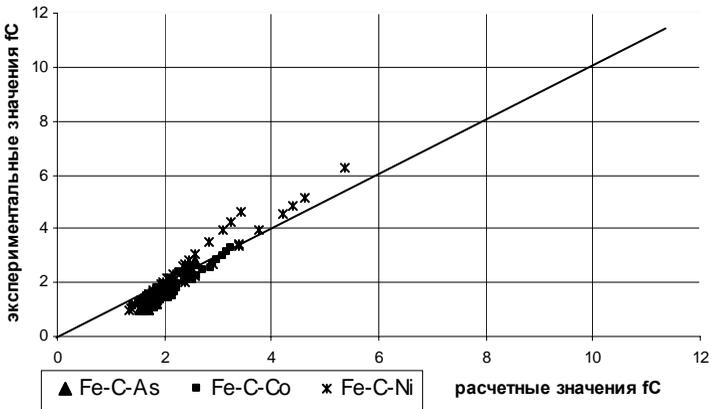


Рис.4 Соотношение расчетных и экспериментальных значений коэффициента активности углерода

Таким образом, достижение полного выравнивания по зарядовой плотности ρ_l позволило достичь выполнения основного свойства химического потенциала: способности к выравниванию его численных значений в результате межатомного взаимодействия. Для получения

прогнозных значений активности углерода в системе «железо – углерод – легирующий компонент» во всем диапазоне концентраций требуется учет параметров, характеризующих общее состояние системы. Учет параметра зарядовой плотности является необходимым для определения парциальных термодинамических свойств многокомпонентных систем.

1. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. – К.: Наукова думка, 1995. – 292с.

2. *Приходько Э.В., Тогобицкая Д.Н., Гринько А.Ю.* Теоретические основы методики определения химических потенциалов ионов в соединениях и растворах // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* – Киев: Наукова думка. – 2003.

3. *Гринько А.Ю.* Определение численного значения активности углерода в системе «железо-углерод-легирующий компонент» // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* – 2004. – №7. – С.331–336.

Статья рекомендована к печати д.т.н. Д.Н.Тогобицкой