УДК 669.046: 536.75

# РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ

*А.Г. Рябухин, А.В. Рощин, В.Е. Рощин*

Результаты экспериментов по твердофазному восстановлению вкрапленных руд показали, что восстановление металлов в рудных зернах, заключенных в невосстанавливаемую силикатную оболочку, происходит путем перемещения в объеме оксидов отрицательно заряженных кислородных вакансий, которые образуются в местах контакта руды с восстановителем [1-5]. По ходу реакции восстановления в оксиде непрерывно меняется соотношение ионов кислорода и металла, а в его кристаллической решетке постепенно накапливаются «лишние» электроны, понижающие заряд отдельных катионов вплоть до нуля [4-6]. При медленном восстановлении многозарядных катионов в исходном оксиде удается обнаруживать одновременное присутствие неодинаково заряженных катионов одного и того же металла, а также формирование кристаллов низших оксидов [5, 6]. Поскольку многие низшие оксиды являются неустойчивыми, определение типа и параметров их решетки, межъядерных расстояний, а также термохимических констант - энтальпии решетки, теплоемкости, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса образования соединения затруднены и для многих оксидов такие данные отсутствуют. Тем более они отсутствуют для оксидов промежуточного состава, что делает целесообразным определение структурных и термохимических констант для них расчетным путем.

Такие расчеты особенно важны для системы кремний–кислород, поскольку постепенное уменьшение заряда четырехзарядного катиона кремния может привести к образованию нескольких стехиометрических и множества промежуточных оксидов кремния. В соответствии с электронной структурой кремния ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) возможны степени его окисления 1+ ($3s^2 3p^1$); 2+ ($3s^2$); 3+ ($3s^1$); 4+ ($2s^2 2p^6$). Таким степеням окисления могут отвечать оксиды состава $Si_2O$, SiO, $Si_2O_3$, $Si_3O_4$ и $SiO_2$, возможность существования которых в кристаллическом состоянии обсуждается в работах [7–17].

Для кремния и его высшего оксида $Si0_2$ известны и структурные, и кристаллохимические параметры. Для монооксида SiO приводятся некоторые структурные константы [9-11], а для остальных оксидов необходимые данные отсутствуют. Однако приводимые в литературе структурные параметры и для SiO недостаточно надежны, поскольку получены они либо методом электронной дифракции, что предопределяет невысокую точность [9], либо для возможных смесей разных оксидов с недостаточной дифференциацией фаз [10, 11].

Целью данной работы является определение расчетным путем структурных и некоторых термохимических констант низших и промежуточных кристаллических оксидов кремния, что могло бы способствовать последующему их экспериментальному определению и идентификации.

Структурные параметры

Расчеты проводили по методике, ранее использованной в работе [18] для определения ионных радиусов разных катионов алюминия и параметров кристаллической структуры низших оксидов алюминия и в работе [19] - для определения параметров комплексных шпинелей, содержавших до пяти разных катионов. Методика расчета обоснована и изложена в работах [20-22].

Радиус катиона $r_к$ в кубических структурах с одним катионом можно определить из уравнения

$$r_k = \frac{r_p - r_a^0 + \left(r_a^0\right)^2 r_D^{-1}}{2} + \left\{\left[\frac{r_p - r_a^0 + \left(r_a^0\right)^2 r_D^{-1}}{2}\right]^2 - r_p \cdot \left(r_a^0\right)^2 \cdot r_D^{-1}\right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где $r_p$ – межъядерное расстояние; $r_a^0$ – минимальный радиус аниона $O^{2-}$ равный 1,35806 [19,20]; $r_D$ – дебаевский радиус экранирования

$$r_D = 13,73718 \cdot \sqrt{A_M} \cdot \varphi(z),$$

где $A_M$ – число Маделунга; $\phi(z)$ – функция зарядов ионов.

В шпинелях, образованных катионами с разной величиной заряда, $r_p$ – расстояние между центрами фрагментов шпинели. При этом нормальные оксидные шпинели типа 2–3 представляются в виде $Me^{2+}[Me^{3+}{}_2O_4]$, а обращенные как $Me^{3+}[Me^{2+}Me^{3+}O_4]$. Чтобы рассчитать межструктурное расстояние $r_p$ шпинели, сначала по формуле

$$r_{[\,]} = r_{cp_{in}} + \frac{\left(r_{D\mathrm{Me}_{in}{}^{3+}} - r_{D\mathrm{Me}_{ex}{}^{2+}}\right) \cdot r_{cp_{in}} \cdot r_{O^{2-}}^0}{\left(r_{D\mathrm{Me}_{in}{}^{3+}} - r_{D\mathrm{Me}_{ex}{}^{2+}}\right) \cdot r_{cp_{in}} - \left(r_{O^{2-}}^0\right)^2} \quad (2)$$

необходимо определить размер внутренней сферы $r_{[\,]}$ (фрагмента. $[Me^{3+}{}_2O_4]^{2-}$ или $[Me^{2+}Me^{3+}O_4]^{2-}$ соответственно). Здесь $r_{cp_{in}}$ – средний радиус катионов во внутренней сфере, $r_{D\mathrm{Me}_{in}{}^{3+}}$ и $r_{D\mathrm{Me}_{ex}{}^{2+}}$ – дебаевский радиус экранирования внутренней и внешней сфер.

Зная радиус катиона и тип решетки, из соотношения

$$r_p = \alpha \cdot a, \qquad (3)$$

можно рассчитать параметр решетки $a$ или, наоборот, зная параметр и тип решетки, можно рассчитать радиус иона. В уравнении (3) $\alpha$ – структурная константа, определяемая типом решетки.

Как уже отмечалось, в системе кремний–кислород известны все структурные характеристики только кремния и диоксида кремния $SiO_2$. В литературе [9–11] приведены некоторые сведения о структуре монооксида SiO, однако методика получения объектов исследования не исключает, что препарат содержал не один низший оксид кремния, а несколько. Поэтому приведенные в этих источниках рентгенографические и электронографические данные подвергли теоретическому анализу и обработке в предположении, что в препарате могли присутствовать разные низшие оксиды кремния – $Si_2O$, SiO, $Si_2O_3$, $Si_3O_4$.

Результаты расчета параметров решетки оксидов кремния, присутствие которых можно было предполагать в исследованных препаратах, приведены в табл. 1.

Из результатов расчета следует, что в исследованных препаратах не исключено присутствие кремния, которому соответствует

$a = 5{,}439 \pm 0{,}0030$ Å,

и четырех оксидов, кристаллические решетки которых имеют параметры 4,3645±0,0005; 4,9943±0,0016; 7,8910±0,0020 и 9,2473±0,0014 Å.

Рассмотрим последовательно эти соединения кремния.

### Кремний Si

Кремний, как и алмаз, кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита ZnS (F43m-4). Структурная константа такой решетки $\alpha = \sqrt{3}/4$, параметр решетки $a = 5{,}43077 \pm 0{,}00008$Å [12–17]. Отсюда межъядерное расстояние $r_p = \alpha \cdot d = 2{,}35159 \pm 0{,}00003$ Å и радиус атома $= \frac{1}{2} r_p = 1{,}175795 \pm 0{,}000015$ Å.

Сравнение с данными табл. 1 свидетельствует, что в нашем эксперименте параметр решетки больше. Возможно, это обусловлено присутствием в решетке кремния примеси кислорода, что не исключается условиями эксперимента.

### Гемиоксид кремния $Si_2O$

Подобному составу могут отвечать две структуры – куприт ($Cu_2O$) и антифлюорит (анти-$CaF_2$).

Молекула $Si_2O$ образуется в результате гибридизации двух $p$-электронов атома кислорода и по одному $p$-электрону атомов кремния. В трехатомных молекулах (одна двухзарядная и две однозарядные частицы) при образовании $sp$- или $pp$-гибридных связей реализуются равнобедренные плоские или линейные конфигурации. В обоих случаях размер молекулы $Si_2O$ будет больше размера двухатомной молекулы SiO, состоящей из тех же атомов. Поэтому из двух обнаруженных относительно малых параметров кристаллических решеток $a = 4{,}3646 \pm 0{,}0004$ Å и $a = 4{,}994 \pm 0{,}002$ Å предпочтение следует отдать второму.

Рассмотрим возможность кристаллизации $Si_2O$ в структуре куприта. Для этой структуры характерны структурные константы

$$\alpha = \frac{3\sqrt{2}}{8} = 0{,}53033.$$

Поэтому

$$r_D = r_{DZnS} \cdot 6\left(\sqrt{3} - 1\right) = 17{,}581767 \cdot 6\left(\sqrt{3} - 1\right) =$$

$$= 77{,}22448 \text{ Å}; \; r_p = 0{,}53033 \cdot 4{,}994 = 2{,}64847.$$

После подстановки полученных значений в уравнение (1) получим

Таблица 1

**Параметры решетки (Å) предполагаемых оксидов кремния по данным [9–11]**

| Межплоскостное расстояние, $a$ | Индексы плоскостей, $hkl$ | Параметр решетки, $d$ | Межплоскостное расстояние, $d$ | Индексы плоскостей, $hkl$ | Параметр решетки, $a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,52 [9-11] | 111 | 4,365 | 1,64 [10] | 311 | 5439 |
| 1,543 [11] | 220 | 4,364 | 1,36 [10] | 400 | 5,440 |
| 1,316 [11] | 311 | 4,363 | 1,11 [10] | 422 | 5,438 |
| 1,091 [11 | 400 | 4,363 | 1,087 [9] | 500 | 5,435 |
| 0,891 [9,11] | 422 | 4,365 | 0,96 [10] | 440 | 5,431 |
| 0,84 [9] | 333, 511 | 4,365 | 0,92 [10] | 531 | 5,443 |
| среднее | | 4,3645±0,0005 | 0,86 [10] | 620 | 5,439 |
| 0,999 [11] | 430 | 4,995 | 0,83 [10] | 533 | 5,443 |
| 0,832 [11] | 600 | 4,992 | среднее | | 5,439±0,003 |
| 0,79 [9] | 620 | 4,996 | 1,541 [9] | 442 | 9,246 |
| среднее | | 4,9943±0,0016 | | | |
| 2,79 [10] | 220 | 7,891 | 1,321 [9] | 632 | 9,250 |
| 2,63 [10] | 300 | 7,890 | 0,92 [9] | 764 | 9,246 |
| 2,496 [11] | 310 | 7,893 | 0,79 [9] | 883 | 9,247 |
| 0,729 [11] | 872 | 7,890 | среднее | | 9,2473±0,0014 |
| среднее | | 7,8910±0,0020 | | | |

$$r_{Si^+} = \frac{2,64847 - 1,35806 + 0,02388}{2} + \\ + \sqrt{0,431841 - 0,063253} = 01,26426 \text{ Е}.$$

Эта величина радиуса катиона $Si^{1+}$ больше экспериментально определенного радиуса кремния, чего быть не может. Следовательно, оксид $Si_2O$ кристаллизоваться в структуре куприта не может.

По аналогии рассмотрим возможность кристаллизации $Si_2O$ в структуре антифлюорита. Для этой структуры характерны константы

$$\alpha = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,4714045;$$

$$r_D = r_{DCaF_2} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3\left(\sqrt{2}-1\right)} = 34,99597 \cdot 2,276145 = \\ = 79,65587 \text{ Å};$$

$r_p = 0,4714045 \cdot 4,994 = 2,35419$ Å.

Отсюда

$$r_{Si^+} = \frac{2,35419 - 1,35806 + 0,023154}{2} + \\ + \sqrt{0,259735 - 0,054509} = 0,96266 \text{ Å}.$$

Эта величина радиуса катиона $Si^{1+}$ меньше экспериментально определенного радиуса кремния $r_{Si} = 1,175795 \pm 0,000015$Å, следовательно, оксид $Si_2O$ может кристаллизоваться в структуре антифлюорита.

Монооксид кремния SiO

Такому составу могут соответствовать две структуры – галенита (NaCl) и сфалерита (ZnS). Проведем проверку аналогично приведенным для $Si_2O$ рассуждениям и сравним с приведенным в табл. 1 значением параметра решетки

$a = 4,3645 \pm 0,0005$.

Рассмотрим возможность кристаллизации SiO в структуре галенита (Fm3m-4). Для этой структуры характерны константы

$\alpha = 0,5$;

$r_p = 2,18230$;

$$r_D = r_{DNaCl} \cdot \left(1 + \sqrt{Z^2 - 1}\right) = 31,45393 \cdot \left(1 + \sqrt{3}\right) = \\ = 85,933735 \text{ Å [20]}.$$

Расчет по уравнению (1) дает

$r_{Si^{2+}} = 0,78623$ Å.

Аналогично, допуская возможность кристаллизации SiO в структуре сфалерита (Fd3m-4) получим следующее. Для этой структуры характерны константы

$\alpha = \sqrt{2}/3 = 0,4714045$;

$r_p = 2,05749$ Å;

$$r_D = r_{DZnS} \cdot 6\sqrt{2} = 17,581767 \cdot 6\sqrt{2} = \\ = 149,18624 \text{ Å [20]}.$$

Расчет по уравнению (1) дает

$r_{Si^{2+}} = 0,66476$ Å.

Расхождения между рассчитанными значениями $r_{Si^{2+}}$ достаточно велики, однако отсутствие надежных данных по этой величине не позволяет отвергнуть ни одну из них. Это можно будет сделать позднее по результатам расчета термохимических величин.

Сесквиоксид кремния $Si_2O_3$

Составам типа $Me_2O_3$ отвечает одна кубическая структура $Mn_2O_3$ (Ia3-16) [12]. Для этой структуры характерны константы

$\alpha = 2/9$;

$r_D = 38,281201$ Å [20];

в табл. 1 ему соответствует значение параметра решетки

$a = 9,2473 \pm 0,0014$ Å.

Расчеты по аналогичной методике приводят к величине

$r_{Si^{3+}} = 0,57190$ Å.

Проверкой правильности расчетов радиусов двух- и трехзарядного ионов кремния могут служить:

1. Расчет параметра решетки шпинели $Si_3O_4$, содержащей оба катиона, и сравнение результатов расчета с экспериментальными данными табл. 1.

2. Расчет энтальпии кристаллической решетки $\Delta_p H$ ($Si_2O_3$) и $\Delta_p H$ ($Si_3O_4$) с использованием вычисленных значений радиусов ионов, энтальпии разрушения (образования) SiO, $Si_2O_3$ и $Si_3O_4$.

Оксид кремния $Si_3O_4$ ($SiO \cdot Si_2O_3$)

Методика расчета параметров кристаллических решеток нормальных и обращенных шпинелей изложена в работах [20–22]. Из сочетания в структуре 2–3 шпинелей тетраэдров и октаэдров следует структурная константа

$$\alpha = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{4} = 0,384900 \text{ [21, 22]};$$

$a = r_p / \alpha = 2,598077 \cdot r_p$.

В табл. 2 приведена схема расчета межструктурного расстояния $r_p$ нормальных и обращенных шпинелей.

Примем $r_{Si^{2+}} = 0,66476$ Å и нормальный тип шпинели. Исходя из $r_{Si^{3+}} = 0,57190$ Å, средний радиус катиона в шпинели $r_{ср} = 0,61833$Å.

Расчет эффективного радиуса внутренней сферы $r_{[\,]}$

$$r_{[\,]} = 0,57190 + \frac{21,47544 \cdot 0,57190 \cdot 1,35806}{21,47544 \cdot 0,57190 - 1,844327} = \\ = 0,57190 + 1,59803 = 2,16993 \text{ Å}.$$

Расчет параметра решетки нормальной шпинели

$$r_p = 0,64476 + \frac{74,59312 \cdot 0,64476 \cdot 2,16993}{74,59312 \cdot 0,64476 - 4,708596} = \\ = 0,64476 + 2,39760 = 3,06236 \text{ Å}.$$

Отсюда при этих допущениях параметр решетки нормальной шпинели

$a = 2,598077 \cdot 3,06236 = 7,95625$ Å.

Таблица 2

**Уравнения для расчета параметров нормальной и обращенной шпинелей $Si_3O_4$**

| Определяемая величина | Нормальная шпинель $Si^{2+}[Si^{3+}{}_2O_4]$ | Обращенная шпинель $Si^{3+}[Si^{2+}Si^{3+}O_4]$ |
|---|---|---|
| $r_{ex}$ | $r_{Si^{2+}}$ | $r_{Si^{3+}}$ |
| $r_{in}$ | $r_{Si^{3+}}$ | $r_{cp} = 1/2\left(r_{Si^{2+}} + r_{Si^{3+}}\right)$ |
| $r_{D_{ex}}$ | $r_{DZnS} \cdot 3\sqrt{2} = 74,59312$ | $r_{DZnS} \cdot 6 \cdot \left(\sqrt{3}-1\right) = 77,22448$ |
| $r_{D_{in}}$ | $r_{DZnS} \cdot 2 \cdot \left(1+\sqrt{3}\right) = 96,06856$ | $r_{DZnS} \cdot 3/4 \cdot \left(3+\sqrt{3}\right) \cdot \sqrt{2,5} = 98,66047$ |
| $r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}$ | 21,47544 | 21,43599 |
| $r_{[\,]}$ | $r_{in} + \dfrac{\left(r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}\right) \cdot r_{in} \cdot r^0_{O^{2-}}}{\left(r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}\right) \cdot r_{in} - \left(r^0_{O^{2-}}\right)^2}$ | $r_{cp} + \dfrac{\left(r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}\right) \cdot r_{cp} \cdot r^0_{O^{2-}}}{\left(r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}\right) \cdot r_{cp} - \left(r^0_{O^{2-}}\right)^2}$ |
| $r_p$ | $r_{ex} + \dfrac{r_{D_{ex}} \cdot r_{ex} \cdot r_{[\,]}}{r_{D_{ex}} \cdot r_{ex} - \left(r_{[\,]}\right)^2}$ | $r_{ex} + \dfrac{r_{D_{ex}} \cdot r_{ex} \cdot r_{[\,]}}{r_{D_{ex}} \cdot r_{ex} - \left(r_{[\,]}\right)^2}$ |

Здесь $r_{ex}$ ($r_{in}$) – эффективный радиус катиона во внешней (внутренней) сфере.

Аналогичный расчет обращенной шпинели при допущении $r_{Si^{2+}} = 0,66476$ Å:

Расчет эффективного радиуса внутренней сферы $r_{[\,]}$

$$r_{[\,]} = 0,61833 + \frac{21,43599 \cdot 0,61833 \cdot 1,35806}{21,43599 \cdot 0,61833 - 1,844327} =$$

$$= 0,61833 + 1,57758 = 2,19591 \text{ Å}.$$

Расчет параметра решетки обращенной шпинели

$$r_p = 0,57190 + \frac{77,22448 \cdot 0,57190 \cdot 2,19591}{77,22448 \cdot 0,57190 - 4,882021} =$$

$$= 0,57190 + 2,46505 = 3,03695 \text{ Å}.$$

Отсюда параметр решетки обращенной шпинели при этих допущениях

$a = 2,598077 \cdot 3,03695 = 7,89023$ Å.

Аналогичные расчеты, исходя из допущения радиуса $r_{Si^{2+}} = 0,78623$ Å, приводят к значениям $a = 8,17246$ Å для нормальной и $a = 8,02998$ Å для обращенной шпинели. Из экспериментальных данных определено значение $a = 7,8910 \pm 0,0020$.

Исходя из этих результатов, следует, что в экспериментах наблюдали именно обращенную шпинель $Si_3O_4$, так как рассчитанный из ионных радиусов параметр обращенной шпинели $a = 7,89023$ Å практически точно совпадает с величиной $a = 7,8910 \pm 0,0020$ Å , определенной из рентгеноструктурных данных (см. табл. 1). Это подтверждает также правильность расчета радиусов ионов кремния $r_{Si^{2+}} = 0,66476$ Å и $r_{Si^{3+}} = 0,57190$ Å, выполненного по данным работ [9–11].

Результаты расчета характеристик кристаллических структур в системе кремний – кислород приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Параметры кристаллической структуры (Å) в системе кремний – кислород**

| Вещество | Si | $Si_2O$ | SiO | $Si_2O_3$ | $Si_3O_4$ | $SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Структура | ZnS F43m-4 | анти-$CaF_2$ Fm3m-4 | ZnS Fd3m-4 | $Mn_2O_3$ Ia3-16 | $MgAl_2O_4$ | $\beta$-крист. |
| Заряд катиона | 0 | 1+ | 2+ | 3+ | (ср.) 2,5+ | 4+ |
| Радиус катиона | 1,7715 ±0,00065 | 0,96266 ±0,00094 | 0,66476 ±0,00024 | 0,57190 ±0,00022 | (ср.)0,61833 ±0,00077 | 0,48124 ±0,00080 |
| Структурная константа, $\alpha$ | $\sqrt{3}/4$ | $\sqrt{2}/3$ | $\sqrt{2}/3$ | $\left(\sqrt{2}/3\right)^2$ | $1/4 \cdot \left(2/\sqrt{3}\right)^2$ | $1/2 \cdot 3\sqrt{2}/8$ |
| Дебаевский радиус экранирования, $r_D$ | – | 79,65587 | 149,18624 | 38,28120 | – | 96,89932 |
| Межъядерное расстояние, $r_p$ | 2,35429 ±0,00130 | 2,35419 ±0,00094 | 2,05745 ±0,00024 | 2,05489 ±0,00022 | 3,03725 ±0,00077 | 1,89460 ±0,00080 |
| Параметр решетки, $a$ | 5,437 ±0,003 | 4,994 ±0,002 | 4,3645 ±0,0005 | 9,247 ±0,001 | 7,891 ±0,002 | 7,145 ±0,003 |

### Энтальпия образования кристаллических оксидов и энтальпия образования (разрушения) их кристаллических решеток

Результаты расчета структурных констант позволяют, в свою очередь, рассчитать энтальпию образования кристаллических оксидов и энтальпию их кристаллических решеток. Методика расчета изложена ранее в работе [20].

Согласно [20] энтальпию кристаллической решетки можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\Delta_p H(\mathrm{Me}_x\mathrm{A}_y) = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}}. \quad (4)$$

Здесь $\Delta H_0$ – энтальпия нулевого уровня, от которого ведется отсчет. Величина $\Delta H_0$ постоянна для данного типа кристаллической структуры, зарядов частиц и их электронного строения; $\Delta H_{\text{вз}}$ – энтальпия взаимодействия, которая зависит от величины зарядов частиц и, в свою очередь, определяет структуру кристаллической решетки.

Примем, что отсчет ведется от простейших атомов водорода. Тогда

$$\Delta H_0 = N_A \cdot \frac{e^2}{a_0} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot f_1(Z) \cdot f_{1(\text{стр})},$$

где $N_A$ = 6,022045·10$^{23}$ моль$^{-1}$ – число Авогадро; $e$ = 4,803242·10$^{-10}$ CGSE (г$^{1/2}$см$^{3/2}$с$^{-1}$); 10$^{-8}$ и 10$^{-3}$ – численные коэффициенты перевода единиц в систему СИ; $a_0$ = 0,52912·10$^{-8}$ см – боровский радиус атома водорода; $f_1(Z)$ – функция заряда, которая включает в себя произведение $Z_к^2 \cdot Z_a^2$ ($Z_к$ и $Z_a$ – величина зарядов катиона и аниона соответственно); $f_{1(\text{стр})}$ – структурная константа.

После подстановки численных значений получим $\Delta H_0 = 114{,}174 \cdot f_1(Z) \cdot f_{1(\text{стр})}$.

Энтальпия взаимодействия

$$\Delta H_{\text{вз}} = N_A \cdot \frac{e^2}{\pi \cdot r_p} \cdot A_{\text{М}} \cdot \text{КЧ} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot f_2(Z) \cdot f_{2(\text{стр})},$$

где $r_p = \alpha \cdot a$ – межъядерное расстояние; $\alpha$ – геометрическая константа; $a$ – параметр кристаллической решетки; $A_{\text{М}}$ – число Моделунга; КЧ – координационное число (КЧ = 6); $f_2(Z)$ – функция зарядов, которая включает в себя произведение $Z_к \cdot Z_a$; $f_{2(\text{стр})}$ – структурная константа.

После подстановки численных величин для соединения получим

$$\Delta_p H = 114{,}174 \cdot f_1(Z) \cdot f_{1(\text{стр})} + \frac{103{,}7074}{r_p} \cdot A_{\text{М}} \cdot f_2(Z) \cdot f_{2(\text{стр})} \quad (5)$$

или для конкретных оксидов:

Оксид $Si_2O$

$$\Delta_p H = 114{,}174 \cdot 1^2 \cdot 2^2 \cdot 1 + \frac{103{,}7074 \cdot 1{,}2597 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 6}{2{,}35419} \cdot 3\sqrt{3} = 3916{,}874 \pm 1{,}382.$$

Оксид SiO

$$\Delta_p H = 114{,}174 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2^2+1} + \frac{103{,}7074 \cdot 1{,}63806 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 4}{2{,}05745} \cdot \sqrt{3} = 4330{,}591 \pm 0{,}267.$$

Оксид $Si_3O_4$

$$\Delta_p H = 114{,}174 \cdot 3^2 \cdot 2{,}5^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(1 + \frac{3\sqrt{3}}{4}\right) + \frac{103{,}7074 \cdot 1{,}63806 \cdot 3 \cdot 2{,}5 \cdot 8 \cdot 6 \cdot \left(\sqrt{3}-1\right) \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}}{3{,}03725} = 20922{,}262 \pm 3{,}403.$$

Оксид $Si_2O_3$

$$\Delta_p H = 114{,}174 \cdot 3^2 \cdot 2^2 \cdot \left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{8}\right) + \frac{103{,}7074 \cdot 1{,}63806 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 4}{2{,}05489} \cdot 3\sqrt{3} = 16599{,}715 \pm 1{,}104.$$

Оксид $SiO_2$ ($\beta$-кристобалит)

$$\Delta_p H = 114{,}174 \cdot 4^2 \cdot 2^2 \cdot \frac{2\sqrt{3}}{3} + \frac{103{,}7074 \cdot 1{,}2597 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 6}{1{,}8946} \cdot \frac{2^3-1}{2^3} \cdot \sqrt{3} = 13453{,}689 \pm 2{,}118.$$

С другой стороны, согласно определению энергия (энтальпия) кристаллической решетки представляет собой разность энтальпии образования газообразных ионов компонентов с соответствующими коэффициентами и энтальпии образования химического соединения в кристаллическом виде

$$\Delta_p H(\mathrm{Me}_n\mathrm{A}_{m\,\text{кр}}) = n \cdot \Delta_f H^0(\mathrm{Me}^{m+}{}_{\text{г}}) + m \cdot \Delta_f H^0(\mathrm{A}^{n-}{}_{\text{г}}) - \Delta_f H^0(\mathrm{Me}_n\mathrm{A}_{m\,\text{кр}}). \quad (6)$$

Стандартные энтальпии образования газообразных ионов определены и составляют 1244±6,276 ($Si^{1+}$); 2821,137±6,276 ($Si^{2+}$); 6052,859±6,276 ($Si^{3+}$); 10408,403±6,276 ($Si^{4+}$); [24] и 1069,128±0,116($O^{2-}$) кДж/моль [20]. Для сравнения расчетов по ур. (5) и (6) требуется найти энтальпию образования кристаллического соединения $\Delta_f H^0(\mathrm{Me}_n\mathrm{A}_{m\,\text{кр}})$.

Стандартную энтальпию образования кристаллического вещества можно рассчитать, исходя из модели [25, 26]. Согласно этой модели на каждый ядерный заряд кристаллического вещества приходится одинаковая энтальпия. Поэтому является эффективной величиной и определяется как

$$h = \frac{-\Delta_f H}{\Sigma Z}, \quad (7)$$

где $\Sigma Z$ – сумма ядерных зарядов (порядковых номеров элементов), приходящихся на 1 моль метал-

ла. Это уравнение используем для расчета $h$ анализируемых оксидов.

Зависимость $h$ от состава $x$ ($x$ – мольная доля кислорода, приходящаяся на 1 моль кремния непрерывных квазиравновесных соединений) можно отобразить линейным уравнением [20]

$$h = a + k \cdot x, \qquad (8)$$

где $a$ и $k$ – константы.

Все поле диаграммы состав – свойство разбивается на области твердых растворов, в которых выделяются кристаллообразующие компоненты. В первой области твердых растворов кристаллообразующим всегда является металл. Поскольку для металла $\Delta_f H = 0$, то для любой системы зависимость $h = f(x)$ начинается с нуля. В других областях твердых растворов кристаллообразующим может быть принят любой устойчивый оксид, для которого известны состав, структура, энтальпия образования. Поскольку в каждой области $k$ имеет разное численное значение, определяемое сочетанием структурных констант и координационных чисел сопрягаемых на границе областей решеток, то координаты самих границ определяются совместным решением уравнений (8) для соответствующих областей.

Из анализа структур (см. табл. 3) следует, что диаграмма кремний – кремнезем состоит из двух областей твердых растворов с границей при $x = 1$. Первая от кремния область включает оксиды с родственной структурой типа ZnS и $CaF_2$, вторая область образована более сложными оксидами. В табл. 4 приведены исходные данные и результаты расчетов по уравнениям (7) и (8).

Первая область твердых растворов $SiO_x$ ($x = 0\ldots1$)

По определению $\Delta_f H^0(Si_{кр}) = 0$. Вследствие этого уравнение (6) приобретает вид

$$h_1 = k_1 \cdot x. \qquad (9)$$

Объемная структурная константа $k_1$ отражает переход от тетраэдрической структуры кремния с $K_1 = 4$ к структуре сфалерита с $K_2 = 3\left(\sqrt{2}-1\right)$. Координационное число этих структур КЧ = 4. Отсюда

$$k_1 = K_1 \cdot K_2 \cdot \text{КЧ} = 4 \cdot 3\left(\sqrt{2}-1\right) \cdot 4 = 19{,}8822\,.$$

Таким образом, в аналитической форме уравнение (7) принимает вид:

$$h_1 = 19{,}8822 \cdot x. \qquad (10)$$

Вторая область твердых растворов $SiO_x$ ($x = 1\ldots2$).

Квазиравновесному переходу по мере увеличения в оксидах кислорода от структуры сфалерита с $K_2 = 3\left(\sqrt{2}-1\right)$ к структуре $\beta$-кристобалита с $K_3 = \dfrac{\sqrt{3}}{3\left(\sqrt{2}-1\right)}$ и КЧ = 6 соответствует объемная структурная константа

$$k_2 = K_2 \cdot K_3 \cdot \text{КЧ} = 3\left(\sqrt{2}-1\right) \cdot \frac{\sqrt{3}}{3\left(\sqrt{2}-1\right)} \cdot 6 = 10{,}3923\,.$$

Используя $\Delta_f H^0(SiO_2$ кристоб.) = –908,263±1,548, из уравнения (8) можно определить значение константы $a$ = 9,4908. С учетом этого уравнение (8) этой области приобретает форму:

$$h_2 = 9{,}4908 + 10{,}3923 \cdot x. \qquad (11)$$

Совместное решение уравнений (10) и (11) позволяет определить границу областей $x = 1{,}00009$. Это позволяет уточнить $\Delta_f H^0(SiO_{кр}) = -437{,}450 \pm 0{,}042$. Результаты расчетов по уравнениям (10) и (11) приведены в табл. 5 и на рисунке.

Хорошее согласие расчетов $\Delta_p H$ оксидов кремния по уравнению математической модели (ур. 4) и уравнению определения (ур. 6) позволяет считать, что рентгеноструктурные и электронографические данные идентифицированы правильно.

С использованием литературных рентгеноструктурных и электронографических данных рассчитаны эффективные ионные радиусы разнозарядных катионов кремния, параметры решеток, межъядерные расстояния в оксидах кремния и энтальпии их кристаллических решеток, а также стандартные энтальпии образования кристаллических оксидов кремния. Полученные значения стандартной энтальпии образования кристаллических оксидов $Si_2O$, SiO, $Si_3O_4$, $Si_2O_3$ и их кристаллических решеток свидетельствуют о достаточной устойчивости этих оксидов в кристаллическом состоянии при стандартных условиях.

**Таблица 4**

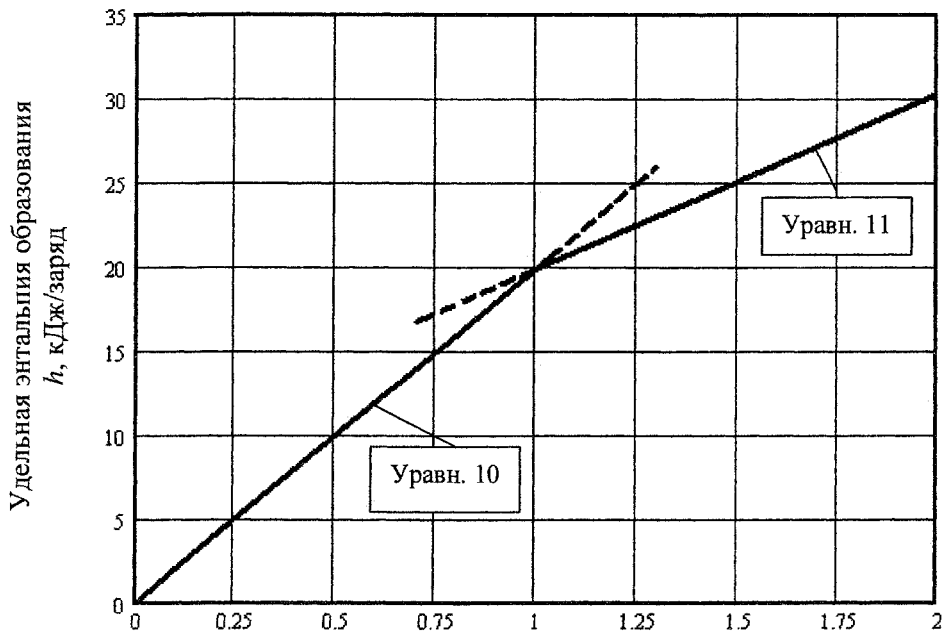
**Энергия решеток $\Delta_p H$ (кДж/моль) оксидов кремния**

| Параметр | $Si_2O$ | SiO | $Si_3O_4$ | $Si_2O_3$ | $SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_m$ [23] | 1,25970 | 1,63806 | 1,63806 | 1,63806 | 1,25970 |
| КЧ | 6 | 4 | 4 | 4 | 6 |
| $f_{1(стр)}$ | 1 | $\frac{1}{2}\cdot\sqrt{2^2+1}$ | $\frac{1}{2}\cdot\left(1+\frac{3\sqrt{3}}{4}\right)$ | $1+\frac{3\sqrt{2}}{8}$ | $\frac{2\sqrt{3}}{3}$ |
| $f_{2(стр)}$ | $3\sqrt{3}$ | $\sqrt{3}$ | $6\cdot\left(\sqrt{3}-1\right)\cdot\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$ | $3\sqrt{3}$ | $6\cdot\left(\sqrt{3}-1\right)\cdot\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$ |
| $\Delta_p H$ (ур. 4) | 3916,874±1,382 | 4330,591±0,267 | 20922,262 ±3,403 | 16599,713±1,104 | 13453,689±2,118 |

Таблица 5

**Стандартная энтальпия образования кристаллических оксидов кремния и энтальпий их кристаллических решеток (кДж/моль)**

| Параметр | $Si_2O$ | SiO | $Si_3O_4$ | $Si_2O_3$ | $SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Sigma Z$ | 18 | 22 | 24,6667 | 26 | 30 |
| $-\Delta_f H^0$ [23, 27] | – | 437,940 ±4,184 [23] | – | – | 908,263 ±1,548 [27] |
| $h$ (ур. 7) | – | 19,9064 ±0,1902 | – | – | 30,2754 ±0,0516 |
| $h$ (ур. 10, 11) | 9,9411 (10) | 19,8822 (10) 19,8831 (11) | 23,3126 (11) | 25,0793 (11) | 30,2754 (11) |
| $-\Delta_f H^0$ (ур. 7) и на 1 атом Si | 357,880 178,940 | 437,408 437,428 | 1725,1317 575,043 | 1304,122 652,061 | 908,263 |
| $\Delta_p H$ (ур. 4) | 3916,874 ±1,382 | 4330,591 ±0,267 | 20922,262 ±3,403 | 16599,713 ±1,104 | 13453,689 ±2,118 |
| $\Delta_p H$ (ур. 6) | 3916,222 ±6,392 | 4328,205 ±66392 | 20929,002 ±12,900 | 16600,111 ±12,900 | 13454,922 ±6,508 |
| $\Delta$ ($\Delta_p H$) | 0,652 | 2,386 | 6,740 | 0,397 | 1,233 |




**Зависимость удельной энтальпии образования оксидов в системе Si – $SiO_2$ от состава**

### *Литература*

*1. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд / В.Е. Рощин, Н.В. Мальков, А.В. Рощин, А. В. Речкалова // Электрометаллургия. -1999. -№11. -С. 22-30.*

*2. Рощин, В.Е. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд / В.Е. Рощин, А.В. Рощин, Н.В. Мальков // Электрометаллургия. - 2000. - № 6. - С. 38-44.*

*3. Рощин, А.В. Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами/А.В. Рощин, В.Е. Рощин //Металлы. -2003. - № 4. - С. 3-10.*

*4. Рощин, В.Е. Электрическая проводимость и перенос массы в кристаллических оксидах / В.Е. Рощин, А.В. Рощин, А.Г. Рябухин //Металлы. - 2006. -№3.- С. 8-16.*

*5. Рощин, А.В. Термовосстановительные диссоциация и сублимация - этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов /А.В. Рощин, В.Е. Рощин // Металлы. - 2006. -№1.-С. 3-10.*

*6. Рощин, А.В. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве / А.В. Рощин, ЮЛ. Гойхенберг, А.Г. Рябухин // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 2006.-№8.-С. 6-9.*

*7. Лунев, В.В. Неметаллические включения в*

*сталях, чугунах и ферросплавах / В.В. Лунев, В.П. Пирожкова, СТ. Грищенко. - Запорожье: Днепровский металлург, 2006. - 384 с.*

*8. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / под ред. НА. Торопова. - Л.: Наука. -1970. - Вып. 2. - 371 с.*

*9. Об образовании субокислов алюминия и кремния при раскислении расплавов железа/В.Е. Рощин, Д.Я. Поволоцкий, А.В. Речкалова и др. //Известия АН СССР. Металлы. - 1974. -№6.- С. 5-10.*

*10. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 30-1127. Kurdyumov et al. Silicon Oxide. Inorg. Mater. № 2. 1966, p. 1539).*

*11. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 27-1884. Hoebbel, Wieker. Silicon Oxide. Z. Anorg. Allg. Chem. № 384. 1971. S. 43).*

*12. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. - М.. Физматгиз. 1961. - 863 с.*

*13. Нарита, К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита; пер. с японского. -М.: Металлургия. 1969. - 190 с.*

*14. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978. - 471 с.*

*15. Химическая энциклопедия. - М.: Советская энциклопедия, 1990. -Т. 2. -671 с.*

*16. Химическая энциклопедия. - М.: БСЭ, 1995.-Т. 4.-639 с.*

*17. Физический энциклопедический словарь. — М.: Советская энциклопедия, 1983. - 928 с.*

*18. Рябухин, А.F. Расчет структурных и термохимических констант низших оксидов алюминия / А.F. Рябухин, В.Е. Рощин, А.В. Рощин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2005. - Вып. 6, №10.-С. 27-33.*

*19. Расчет параметров структуры и энтальпии образования хромишпинелей / АТ. Рябухин, А.В. Рощин, В.Е. Рощин, АД. Дрозин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2006. - Вып. 7. - Ns 10. - С. 32-37.*

*20. Рябухин АТ Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидротации ионов: монография. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. -115 с.*

*21. Рябухин, АТ. Нормальные и обращенные шпинели /АТ Рябухин //Материалы XIмеждународной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали». - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. - С. 55-58.*

*22. Рябухин, АТ Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / АТ Рябухин // Высокотемпературные расплавы. ЧНЦ УрО РАН-ЧГТУ. - 1996. -№!.- С. 39-41.*

*23. Мелвин-Хьюз, Э.А. Физическая химия / Э.А. Мелвин-Хьюз; пер. с англ. - М.: ИЛ, 1963. - Кн. 1. - 519 с.*

*24. Термические константы веществ: справочник: в 10 вып. /подред. В.П. Глушко. - М.: Изд-во АН СССР. - 1970. - Вып. IV. - 509 с.*

*25. Рябухин, АТ Математическая модель расчета энтальпии образования оксидов / АТ Рябухин // Известия ЧНЦ УрО РАН. - 2005. - Вып. 4(30) - С. 31-35.*

*26. Рябухин, АТ. Расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава / АТ. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2005. - Вып. 6. - № 10. - С. 9-13.*

*27. Физико-химические свойства окислов: справочник I под ред. Г.В. Самсонова.* - М: *Металлургия, 1978. - 471 с.*