

## 计算金属间化合物热力学性质的新方法\*

陈 锋 杨章远 温 浩 许志宏

(中国科学院化工冶金研究所计算机化学开放实验室, 北京 100080)

**摘要** 用一简单的相关函数式对金属间化合物的热力学性质进行拟合, 提出了一种计算金属间化合物热力学性质的新方法, 并用此方法计算了二元金属间化合物的常温热容和焓. 计算结果表明, 该方法简单, 且能满足一定的计算精度, 有一定的实用价值.

**关键词:** 金属间化合物, 热力学性质, 焓, 热容, 估算

金属二元系是化学领域中很重要的一个分支<sup>[1]</sup>. 金属间化合物的各种热力学性质是我们研究金属二元系不可缺少的参数, 但实际上, 实验值很少能得到, 通常只能采用估算的方法来获取. 近年来文献中关于这方面工作的报导并不很多, 黄国生, 许志宏等采用离子键模型的方法对二元金属间化合物的一些热力学性质进行了估算<sup>[2]</sup>. 本文试图提出一种新的估算方法, 可使计算过程简化, 并能满足一定的计算精度.

### 1 计算方法

设想化合物的某一热力学性质  $X$  满足一复杂的方程, 用数学方法对之求解, 可假设该热力学参数  $X$  满足下式:

$$X = f(m, n, A, B) \quad (1)$$

式中,  $m, n$  分别表示 A, B 元素的原子个数;  $A, B$  分别表示与 A, B 元素有关的一些物化性质.

从理论上确定这一关系式是很困难的. 在这里我们将式 (1) 中的变量进行分离, 则有下式成立:

$$X = \varphi(m, n) \cdot \varphi(A) \cdot \varphi(B) \quad (2)$$

式中,  $\varphi(m, n)$  表示只与变量  $m$  和  $n$  有关的函数,  $\varphi(A)$  和  $\varphi(B)$  分别为只与元素 A 和 B 的各种物化性质有关的函数. 将方程 (2) 两边取对数, 得,

$$\ln X = \ln \varphi(m, n) + \ln \varphi(A) + \ln \varphi(B) \quad (3)$$

用  $\lambda_1$  取代  $\ln \varphi(A)$ ,  $\lambda_2$  取代  $\ln \varphi(B)$ , 称  $\lambda_1, \lambda_2$  分别为元素 A, B 对金属间化合物热力学性质  $X$  的贡献值. 故 (3) 式即为:

$$\ln X = \ln \varphi(m, n) + \lambda_1 + \lambda_2 \quad (4)$$

1996-12-24 收到初稿, 1997-04-16 收到修改稿. 联系人: 陈 锋. \* 国家自然科学基金资助项目

显然, 只要有了各金属元素的贡献值  $\lambda$  和函数  $\varphi(m, n)$  的具体表达式, 就可方便地求出此二元金属间化合物的热力学参数  $X$ .

各金属元素贡献值  $\lambda$  的求取可以借助已有的金属间化合物热力学参数的实验值来拟合, 可以采用传统的最小二乘拟合, 也可采用迭代法计算<sup>[3]</sup>. 迭代法的基本思想是: 根据 (4) 式, 先给定某一元素的初始贡献值, 可以求出另一元素贡献值. 由此值又可求出其它能与此元素形成化合物的元素的贡献值. 依此, 将训练集的所有化合物都求一遍. 这样, 我们通过初始给定的某一元素的贡献值得到一组元素的贡献值, (在计算过程中, 同一元素在不同的化合物中会有不同的贡献值, 则取其平均值.) 然后以此组值为元素贡献值的第一轮值, 再进行新一轮的计算; 进行新一轮计算时, 可任取上一轮值中某一元素的贡献值为计算起点来求取其它元素的新一轮贡献值, 每一轮结束后, 将计算所得的新一轮值与上一轮值比较, 看两者之差是否在预定的精度范围内, 若是, 则迭代结束, 此时各元素的  $\lambda$  值即为最后确定的该元素的贡献值; 若不是, 则迭代继续.

在迭代过程中, 有可能出现不收敛, 此时可调整初值重新计算.

利用上述思想, 本文对二元金属间化合物的熵和常温热容进行了计算. 对于熵的计算, 根据晶格动力学理论, 化合物振动熵的高温扩展为<sup>[4]</sup>:

$$S = \ln M_c \cdot 3rN/2 + 3rN[1 + \ln(k_B T/h\beta)] + \dots \quad (5)$$

式中  $rN$  为化合物中原子总数,  $k_B$  为 Boltzman 常数,  $\beta$  为平均有效原子间力常数,  $M_c$  为分子有效质量. 可见熵与  $rN$  (即化合物中原子总数) 成正比, 为方便起见, 可认为式 (3-5) 中, 有下式成立:

$$\varphi(m, n) = m + n \quad (6)$$

类似地, 在计算热容时, 通过系统考查热容的实验值, 认为式 (6) 也近似成立.

表 1 各种金属元素对熵的贡献值

Table 1 Contribution values of some metal elements to entropies of intermetallic compounds

Metal element	$\lambda(S)$	Metal element	$\lambda(S)$	Metal element	$\lambda(S)$	Metal element	$\lambda(S)$
Li	0.8531	Ti	0.8985	In	1.2054	Si	0.7914
Al	0.8503	Mn	1.1519	Ba	1.0974	Zr	1.2144
Mg	0.9097	Fe	0.9822	K	1.1629	Nb	1.1309
Ge	0.8945	W	1.0221	Ga	1.0800	Th	1.1237
Ce	1.4034	Co	1.0207	Cd	1.2922	U	1.2069
Sb	1.1244	Ni	0.9990	La	1.3365	Pr	1.3430
Ca	0.8480	Au	1.2192	Ta	1.1989	Mo	1.0194
Bi	1.2880	Cu	1.1497	Re	0.9639		
Pb	1.3382	Zn	1.1764	V	1.0180		
Ag	1.1837	Cr	0.7858	Sn	1.1717		

## 2 计算结果及讨论

根据上节关于迭代法的叙述, 我们用 C 语言编写了迭代法的程序, 计算出一些金属元素对熵的贡献值  $\lambda(S)$  及对常温热容的贡献值  $\lambda(c_p)$ . 分别列于表 1 和表 2 中.

表 2 各种金属元素对常温热容的贡献值

Table 2 Contribution values of some metal elements to heat capacities of intermetallic compounds

Metal element	$\lambda(c_p)$	Metal element	$\lambda(c_p)$	Metal element	$\lambda(c_p)$	Metal element	$\lambda(c_p)$
Ca	1.5225	Cu	1.6227	Mn	1.5946	Ge	1.5914
Au	1.5899	Ga	1.5853	Sb	1.6182	Ti	1.5622
Ba	1.5026	In	1.5751	Sn	1.7277	Pr	1.5803
Al	1.6233	K	1.5642	Pb	1.7075	Ag	1.6153
Cd	1.6208	La	1.5775	Bi	1.6805		
Ce	1.4407	Li	1.5732	Zn	1.6418		
Co	1.5480	Mg	1.5570	Ni	1.6282		

表 3 一些金属间化合物熵 ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) 的计算结果Table 2 Estimation results of entropies ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) of some intermetallic compounds

Compound	$S_{exp.}$	$S_{calc.}$	Absolute Relative		Compound	$S_{exp.}$	$S_{calc.}$	Absolute Relative	
	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	deviation	error		$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	deviation	error
LiAl	11.20	10.96	0.24	0.021	CaZn	15.90	15.14	-0.76	-0.048
CeAl <sub>2</sub>	27.10	28.57	1.47	0.054	CaZn <sub>2</sub>	24.30	22.71	-1.58	-0.065
AlSb	15.53	14.41	-1.12	-0.072	NiBi	21.10	19.68	-1.41	-0.067
TiAl	12.50	11.50	-1.00	-0.080	K <sub>3</sub> Bi	47.30	46.40	-0.91	-0.019
TiAl <sub>3</sub>	22.60	22.99	0.39	0.017	MnSn <sub>2</sub>	31.28	30.64	-0.64	-0.020
PrAl <sub>2</sub>	27.42	26.89	-0.53	-0.019	CoSn	17.10	17.91	0.81	0.048
Mg <sub>2</sub> Ge	17.43	18.23	0.80	0.046	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	41.50	43.82	2.32	0.056
Mg <sub>2</sub> Pb	28.50	28.40	-0.10	-0.003	Ni <sub>3</sub> Sn	31.40	35.05	3.66	0.116
MgNi <sub>2</sub>	21.20	20.23	-0.97	-0.046	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	61.60	61.35	-0.25	-0.004
Cu <sub>2</sub> Mg	23.45	23.52	0.07	0.003	AuSn	23.45	21.85	-1.60	-0.068
Mg <sub>2</sub> Si	16.00	16.43	0.43	0.027	Ba <sub>2</sub> Sn	30.30	29.01	-1.29	-0.043
Ni <sub>2</sub> Ge	21.70	19.93	-1.77	-0.082	AuPb <sub>2</sub>	41.90	38.71	-3.19	-0.076
Ca <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	37.60	35.94	-1.66	-0.044	Ba <sub>2</sub> Pb	34.10	34.26	0.16	0.005
CoSb	16.90	17.09	0.19	0.011	Ni <sub>3</sub> Ti	25.00	26.67	1.67	0.067
CoSb <sub>2</sub>	28.75	25.63	-3.12	-0.109	NiTi	12.70	13.34	0.64	0.050
CoSb <sub>3</sub>	38.70	34.17	-4.53	-0.117	NiTi <sub>2</sub>	20.00	20.01	0.01	0.001
Cu <sub>2</sub> Sb	30.40	29.16	-1.24	-0.041	Mn <sub>3</sub> Si	24.77	27.92	3.16	0.127
ZnSb	19.76	19.96	0.20	0.010	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	57.10	55.85	-1.25	-0.022
Ag <sub>3</sub> Sb	41.00	40.22	-0.78	-0.019	Fe <sub>3</sub> W <sub>2</sub>	35.00	37.10	2.10	0.060
InSb	20.95	20.55	-0.40	-0.019	TaFe <sub>2</sub>	25.50	26.57	1.07	0.042
CdSb	22.85	22.42	-0.43	-0.019	TaCr <sub>2</sub>	21.05	21.83	0.78	0.037
GaSb	18.48	18.13	-0.35	-0.019	V <sub>3</sub> Si	24.25	24.43	0.18	0.007
Ca <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	42.50	42.33	-0.17	-0.004	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	49.99	48.85	-1.13	-0.023
Ca <sub>2</sub> Sn	24.00	22.61	-1.39	-0.058	VSi <sub>2</sub>	19.18	18.32	-0.85	-0.045
CaSn	16.90	15.07	-1.83	-0.108	Zr <sub>2</sub> Si	24.00	22.30	-1.70	-0.07
Ca <sub>2</sub> Pb	25.20	26.70	1.50	0.059	Th <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	39.00	33.93	-5.06	-0.130
CaPb	19.30	17.80	-1.50	-0.078	ThSi <sub>2</sub>	19.60	20.36	0.76	0.038
Zr <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	62.90	59.46	-3.44	-0.055	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	49.56	48.92	-0.64	-0.013
ZrSi	13.90	14.86	0.96	0.069	ThSi	13.90	13.58	-0.32	-0.023
Th <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	51.00	54.30	3.30	0.065	Mo <sub>3</sub> Si	25.37	24.26	-0.91	-0.036
					Average				0.046

根据上表的值, 我们计算了若干金属间化合物的熵值及常温热容值, 并与实验值进行了比较. (实验值均取自文献<sup>[6]</sup>.) 表 3, 4 分别列出了部分结果.

表 4 一些金属间化合物常温热容 ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) 的计算结果

Table 4 Estimating results of heat capacities ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) of some intermetallic compounds

Compound	$c_p(\text{exp.})$	$c_p(\text{calc.})$	Absolute Relative		Compound	$c_p(\text{exp.})$	$c_p(\text{calc.})$	Absolute Relative	
	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	deviation	error		$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	deviation	error
CaAl <sub>2</sub>	72.59	69.65	-2.94	-0.041	LaAl <sub>2</sub>	73.68	73.66	-0.02	-0.00
CaAl <sub>4</sub>	121.29	116.08	-5.21	-0.043	LiAl	48.91	48.84	-0.07	-0.001
Ca <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	113.80	115.60	1.80	0.016	AlSb	46.40	51.09	4.69	0.101
Ca <sub>2</sub> Sn	71.59	77.39	5.80	0.081	Ni <sub>3</sub> Al	98.11	103.32	5.21	0.053
CaSn	48.12	51.60	3.48	0.072	NiAl <sub>3</sub>	94.56	103.32	8.76	0.093
CaPb	50.25	50.56	0.310	0.006	TiAl	49.25	48.36	-0.89	-0.018
Ca <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	131.75	123.03	-8.72	-0.066	TiAl <sub>3</sub>	98.37	96.72	-1.65	-0.017
CaZn	49.29	47.34	-1.95	-0.040	PrAl <sub>2</sub>	73.89	73.79	-0.10	-0.001
CaZn <sub>2</sub>	74.81	71.02	-3.79	-0.051	CdSb	50.29	50.10	-0.19	-0.004
AuSb <sub>2</sub>	77.40	74.19	-3.21	-0.041	CoSb	50.00	47.43	-2.57	-0.051
AuSn	51.30	55.19	3.89	0.076	CoSb <sub>2</sub>	74.73	71.15	-3.58	-0.048
AuPb <sub>2</sub>	84.14	81.13	-3.01	-0.036	CoSb <sub>3</sub>	99.91	94.87	-5.04	-0.050
Ba <sub>2</sub> Sn	73.14	75.86	2.72	0.037	CoSn	51.21	52.92	1.71	0.033
BaSn <sub>3</sub>	100.33	101.15	0.82	0.008	Cu <sub>2</sub> Mg	72.26	72.12	-0.14	-0.001
Ba <sub>2</sub> Pb	75.23	74.34	-0.89	-0.012	Cu <sub>2</sub> Sb	76.78	76.67	-0.11	-0.001
BaPb <sub>3</sub>	102.47	99.13	-3.34	-0.033	GaSb	49.33	49.23	-0.10	-0.002
CoAl	46.40	47.68	1.28	0.028	InSb	48.83	48.73	-0.10	-0.002
Co <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	164.72	166.89	2.17	0.013	K <sub>3</sub> Bi	102.80	102.61	-0.19	-0.002
CoAl <sub>3</sub>	94.47	95.35	0.88	0.009	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	124.93	119.65	-5.28	-0.042
MnBi	52.26	52.89	0.63	0.012	MgNi <sub>2</sub>	74.68	72.52	-2.16	-0.029
ZnSb	49.83	52.10	2.27	0.046	Mg <sub>2</sub> Ge	75.23	69.70	-5.53	-0.074
NiSb	49.71	51.39	1.68	0.034	Mn <sub>2</sub> Sb	79.45	74.55	-4.90	-0.062
Ag <sub>3</sub> Sb	101.67	101.47	-0.20	-0.002	MnSb	52.09	49.70	-2.39	-0.046
NiBi	51.76	54.70	2.94	0.057	MnSn <sub>2</sub>	79.96	83.17	3.21	0.040
Ni <sub>2</sub> Ge	69.91	75.06	5.15	0.074	NiTi	46.74	48.60	1.86	0.040
Ni <sub>3</sub> Ti	93.51	97.19	3.68	0.040	NiTi <sub>2</sub>	74.98	72.89	-2.09	-0.028
				Average					0.036

计算结果表明, 金属间化合物熵及热容的计算值均与实验值基本吻合, 熵的计算结果平均相对偏差为 4.6%, 热容的计算结果平均相对偏差为 3.6%. 由此可说明, 采用本文提出的对方程 (1) 的处理方法对金属间化合物热力学性质进行估算, 基本上是可行的. 最后需要说明的是文中表 1 和表 2 列出的各种金属元素的贡献值并无确切的物理含义, 只是为方便计算而提出的具有相对意义的参数.

### 3 结语

本文提出了一种估算金属间化合物热力学性质的新方法,应用本文方法只需要文中提供的元素贡献值  $\lambda(S)$  和  $\lambda(c_p)$ ,即可计算二元金属间化合物的熵或热容值.计算方法简便,计算精度基本能满足应用要求.

#### 参 考 文 献

- 1 卢嘉锡译, L.Pauling 著, 化学键的本质, 上海: 上海科技出版社, 1966
- 2 黄国生. [博士学位论文]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1988, 12
- 3 王克强. 化学通报, 1992, 9: 42
- 4 Grimvall G. *Int. J. Thermophys*, 1982, 4: 368
- 5 许志宏, 王乐珊, 无机物热化学数据库, 北京: 科学出版社, 1988

### A New Method to Estimate Thermodynamic Properties of Intermetallic Compounds

Chen Feng Yang Zhangyuan Wen Hao Xu Zhihong

(Laboratory of Computer Chemistry Institute of Chemical Metallurgy, Academia Sinica Beijing 100080)

**Abstract** In this paper a new method is presented for estimating thermodynamic properties of binary intermetallic compounds through fitting a simple correlation equation. Entropies and heat capacities of some binary intermetallic compounds are calculated by this new method. The result shows that this method is simple, and it can guarantee an acceptable accuracy.

**Keywords:** Intermetallic compound, Thermodynamic property, Entropy, Heat capacity, Estimation