



УДК 536.63

А. А. КОЗЫРО, А. Г. ГУСАКОВ, А. А. ВЕЧЕР

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Bi — Sb

Твердые растворы системы висмут — сурьма, содержащие 5—50 ат.% сурьмы, являются полупроводниками, обладают значительной термо-э.д.с. и используются для изготовления микрохолодильников и термогенераторов [1]. Система висмут — сурьма характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и представляет интерес для теории твердых металлических растворов замещения, поскольку образована компонентами с одинаковым типом кристаллической решетки и схожей внешней электронной структурой, но различными радиусом и массой атомов.

В результате систематического калориметрического исследования различных по составу твердых сплавов Bi — Sb в интервале температур от 10 К до точки солидуса [2—4] нами установлено, что в большей части температурного интервала теплоемкость сплавов C_p в пределах погрешности измерений (0,2—1,5%) близка к аддитивной величине, рассчитанной на основании соответствующих данных для исходных компонентов. Полученные результаты коррелируют с характером изменения упругих постоянных [5] и параметров решетки [6] в зависимости от концентрации.

Сведения по свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{обр(ТВ)}}$ и энтропии образования $\Delta S_{\text{обр(ТВ)}}$ твердых растворов Bi — Sb отсутствуют, а результаты измерения энтальпии образования $\Delta H_{\text{обр(ТВ)}}$ весьма скудны и противоречивы. Так, Кубашевский и Сайс [7] на основании измерения теплоты, выделяющейся при выливании расплавленной сурьмы на твердый висмут с последующим охлаждением калориметрической системы до комнатной температуры, получили значение $\Delta H_{\text{обр(ТВ)}} = 0 \pm 0,84$ кДж·г⁻¹ для трех составов с содержанием 40; 50 и 60 ат.% сурьмы. Однако, на наш взгляд, такая методика в данном случае может дать лишь ориентировочные результаты, так как при медленном охлаждении расплава в результате ликвации состав полученного твердого раствора будет неоднородным.

Гегузин и Пинес [8] на основании измерения теплоты плавления и теплоемкости в области плавления твердого раствора с содержанием 37 ат.% сурьмы нашли $\Delta H_{\text{обр(ТВ)}} = 3,37$ кДж·г⁻¹. Кроме того, ими установлено, что в однофазных областях теплоемкость твердого и жидкого сплава примерно одинакова: 57,3 Дж·г⁻¹·К⁻¹. Ввиду того, что приведенное значение теплоемкости больше чем в два раза превышает классический предел $3R$, результаты калориметрического исследования этих авторов следует признать сомнительными.

Ввиду отсутствия достоверных данных по термодинамике образования твердых растворов Bi — Sb становится целесообразным применение расчетных методов для получения необходимой информации. В настоя-

щей работе проведен расчет термодинамических функций образования твердых растворов Bi—Sb на основании литературных сведений по термодинамике образования жидких растворов, энтальпии плавления твердых растворов, а также данных по диаграмме состояния системы висмут — сурьма.

Наиболее надежные результаты по энтальпии образования жидких растворов Bi—Sb получены методом адиабатической калориметрии [9, 10], где смешение жидких исходных компонентов проводилось непосредственно в калориметре. В результате установлено, что зависимость $\Delta H_{\text{обр(ж)}}$ от состава такая же, как и для регулярных растворов, причем для эквиатомного состава величина $\Delta H_{\text{обр(ж)}}$ сравнительно мала и не превышает 0,7 кДж·г·ат⁻¹. В то же время значения $\Delta H_{\text{обр(ж)}}$, рассчитанные на основании измерения активности компонентов методом э.д.с. [11] и методом определения парциального равновесного давления пара сурьмы над расплавами Bi — Sb [12], сложным образом зависят от состава и существенно отличаются по величине и знаку от результатов прямых калориметрических измерений [9, 10], что свидетельствует о методических несовершенствах в работах [11, 12].

Предполагая, что для теплоемкости твердых и жидких сплавов выполняется правило аддитивности, в соответствии с законом Гесса устанавливаем связь между энтальпиями образования твердых и жидких растворов:

$$\Delta H_{\text{обр(ТВ)}} = \Delta H_{\text{обр(ж)}} + [x \cdot \Delta H_{\text{пл Bi}} + (1-x) \Delta H_{\text{пл Sb}}] - \Delta H_{\text{пл сплав}}, \quad (1)$$

где x — мольная доля висмута в сплаве.

Для расчетов величин $\Delta H_{\text{обр(ТВ)}}$ (см. таблицу) использовались значения энтальпий образования жидких растворов, энтальпий плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ висмута, сурьмы и сплавов Bi — Sb [9, 13, 14].

Термодинамические функции образования $\Delta H_{\text{обр}}$ (Дж·г·ат⁻¹), $\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}$ (Дж·г·ат⁻¹) и $\Delta S_{\text{обр}}^{\text{изб}}$ (Дж·г·ат⁻¹·К⁻¹) твердых растворов Bi—Sb

Sb, ат. %	$\Delta H_{\text{обр}}$	$\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}$	$-\Delta S_{\text{обр}}^{\text{изб}}$	Sb, ат. %	$\Delta H_{\text{обр}}$	$\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}$	$-\Delta S_{\text{обр}}^{\text{изб}}$
10	230	420	0,34	60	1080	1460	0,60
20	450	910	0,80	70	900	1410	0,76
30	640	1050	0,71	80	650	1230	0,80
40	820	1270	0,75	90	370	840	0,59
50	990 ±	1400	0,67 ±				
	300		0,50				

Расчет свободной энергии Гиббса образования твердых растворов $\Delta G_{\text{обр(ТВ)}}$ вдоль линии солидуса основан на равенстве химических потенциалов компонентов в сосуществующих равновесных твердых и жидких растворах:

$$\mu_{\text{Bi(ж)}}^0 + RT \ln a_{\text{Bi(ж)}} = \mu_{\text{Bi(ТВ)}}^0 + RT \ln a_{\text{Bi(ТВ)}}, \quad (2)$$

$$\mu_{\text{Sb(ж)}}^0 + RT \ln a_{\text{Sb(ж)}} = \mu_{\text{Sb(ТВ)}}^0 + RT \ln a_{\text{Sb(ТВ)}}, \quad (3)$$

где μ^0 — стандартный химический потенциал компонента; a — активность компонента; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Поскольку

$$\mu_{\text{(ж)}}^0 - \mu_{\text{(ТВ)}}^0 = \Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{пл}}, \quad (4)$$

где $\Delta G_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ — свободная энергия Гиббса и энтропия плавления, из уравнений (2) и (3) следует:

$$\ln a_{\text{Bi}}(\text{тв}) = \ln a_{\text{Bi}}(\text{ж}) + \frac{\Delta H_{\text{пл Bi}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{пл Bi}}}{R}, \quad (5)$$

$$\ln a_{\text{Sb}}(\text{тв}) = \ln a_{\text{Sb}}(\text{ж}) + \frac{\Delta H_{\text{пл Sb}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{пл Sb}}}{R}. \quad (6)$$

В результате

$$\Delta G_{\text{обр}}(\text{тв}) = RT [x \ln a_{\text{Bi}}(\text{тв}) + (1-x) \ln a_{\text{Sb}}(\text{тв})]. \quad (7)$$

Избыточная свободная энергия Гиббса образования твердых растворов вдоль линии солидуса:

$$\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}(\text{тв}) = RT \left[x \ln \frac{a_{\text{Bi}}(\text{тв})}{x} + (1-x) \ln \frac{a_{\text{Sb}}(\text{тв})}{(1-x)} \right]. \quad (8)$$

Расчет активности компонентов в твердых растворах проводился на основании уравнений (5) и (6). При этом термодинамические функции неравновесного плавления компонентов рассчитывались на основании теплот плавления висмута и сурьмы при соответствующих равновесных температурах плавления [13], а также данных по теплоемкости висмута и сурьмы в твердом и жидком состояниях [3, 15—18]. Кроме того, предполагалось, что жидкие растворы Bi—Sb по свойствам близки к идеальным. Это подтверждается обширными исследованиями активности компонентов в расплавах методом э.д.с. в интервале температур 950—1250 К [19], а также отсутствием изменения объема при сплавообразовании [20]. Равновесный состав твердой и жидкой фаз при данной температуре T определялся из диаграммы состояния системы висмут—сурьма, изученной нами ранее [3].

Результаты расчетов значений $\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}(\text{тв})$ вдоль линии солидуса приведены в таблице. Здесь же представлены величины избыточной энтропии образования твердых растворов, найденные из соотношения

$$\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}(\text{тв}) = \Delta H_{\text{обр}}(\text{тв}) - T_{\text{сол}} \cdot \Delta S_{\text{обр}}^{\text{изб}}(\text{тв}), \quad (9)$$

где $T_{\text{сол}}$ — температура солидуса.

Оценка погрешности результатов расчета величин $\Delta H_{\text{обр}}(\text{тв})$ и $\Delta S_{\text{обр}}^{\text{изб}}(\text{тв})$ для эквимольного состава дана с учетом неопределенности в измерении энтальпии плавления указанного сплава [14].

Из таблицы следует, что избыточные термодинамические функции образования твердых растворов сравнительно невелики, что позволяет рассматривать систему висмут—сурьма как слабо отличающуюся от идеальной.

Список литературы

1. Гицу Д. В. // Полуметаллы и узкозонные полупроводники.— Кишинев.—1979.— С. 3.
2. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А. Теплоемкость и термодинамические свойства сурьмы и твердых растворов висмут—сурьма в интервале температур 45—350 К.— Рукопись деп. в ВИНТИ.— № 4968-80.— Деп. от 27.11.80.
3. Вечер А. А., Полещук П. А., Козыро А. А., Гусаков А. Г. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1982.— № 3.— С. 3.
4. Вечер А. А., Полещук П. А., Козыро А. А., Гусаков А. Г. // ЖФХ.—1983.— Т. 57.— № 4.— С. 871.
5. Джумиго А. И., Иванов Г. А. // Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы V Всесоюз. симпозиума.— Львов.—1980.— Ч. 2.— С. 243.
6. Berger H., Christ B., Groschke J. // Crystal Res. and Technol.—1982.— V. 17.— № 10.— P. 1233.
7. Kubaschewski O., Seith W. // Z. Metallkunde.—1938.— B. 30.— Heft 1.— S. 7.
8. Герузин Я. Е., Пинес Б. Я. // ЖФХ.—1952.— Т. 26.— № 1.— С. 27.
9. Wittig F. E., Gehring E. // Naturwissenschaften.—1959.— B. 46.— Heft 6(2)— S. 200.
10. Yazawa A., Kawashima T., Itagaki K. // J. Japan Inst. Metals.—1968.— V. 32.— № 8.— P. 1288.
11. Ломов А. Л., Крестовников А. Н. // ЖФХ.—1964.— Т. 38.— № 11.— С. 2569.

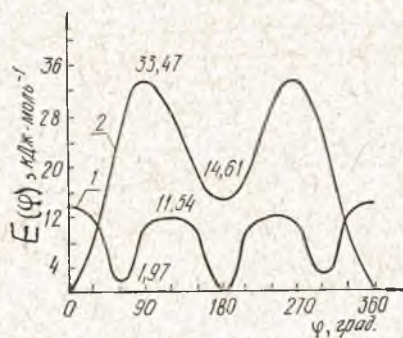
12. Кажлаева Р. И., Шахтактинский М. Г., Кулнев А. А., Вигдорович В. Н. // ЖФХ.— 1970.— Т. 44.— № 10.— С. 2460.
13. Глазов В. М., Лазарев В. Б., Жаров В. В. // Фазовые диаграммы простых веществ.— М., 1980.— С. 120, 123.
14. Савицкий А. А., Мечковский Л. А., Вечер А. А. // ЖФХ.— 1975.— Т. 49.— № 11.— С. 2921.
15. Охотин В. С., Разумейченко Л. А., Андрианова Т. Н. // Исследования теплофизических свойств веществ и процессов теплообмена: Труды Московского энергетического ин-та.— М.— 1982.— Вып. 588.— С. 60.
16. Gronvold F. // Acta Chem. Scand.— 1975.— V. A 29.— № 10.— P. 945.
17. Kramer W., Nolting J. // Acta Metallurgica.— 1972.— V. 20.— P. 1353.
18. Смитлз К.-Дж. Металлы: Справ. изд. / Пер. с англ.— М., 1980.— С. 176.
19. Itoh S., Azakami T. // J. Japan Inst. Metals.— 1984.— V. 48.— № 3.— P. 293.
20. Berthou P. E., Tougas R. // Metal Trans.— 1970.— V. 1.— № 10.— P. 2978.

УДК 536.775

С. В. ПЕТРОВА-КУМИНСКАЯ, Г. Н. РОГАНОВ, Г. Я. КАБО

СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 1,4-ПЕНТАДИЕНА И ТРАНС-1,3-ПЕНТАДИЕНА

Значения термодинамических функций 1,4-пентадиена (1,4-ПД) и транс-1,3-пентадиена (транс-1,3-ПД), принятые в справочнике [1], найдены инкрементным методом. При этом величина энтропии газообразного 1,4-ПД $S_{298,15}^0 = 333,5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [1] практически совпадает, а энтропия транс-1,3-ПД $S_{298,15}^0 = 319,7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [1] заметно выше значений, определенных из низкотемпературных измерений теплоемкости от 11 К [2] (334,00 и 315,60 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно). Статистический расчет термодинамических свойств выполнен только для транс-1,3-ПД [3], но вклады внутреннего вращения винильной группы в этой работе вычислены по торсионной частоте, и расчет [3] дал завышенную относительно экспериментальной величину энтропии $S_{298,15}^0 = 321,75$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Из изучения температурной зависимости ИК спектров и спектров КР [3] сделан вывод о существовании транс-1,3-ПД в виде плоской s-транс-формы; s-цис-форма не обнаружена, хотя исследования ЯМР-спектров [4] ее не исключают. Факт вступления этого соединения в реакцию Дильса — Альдера также указывает на реализацию s-цис-конфигурации.



Кривые потенциальной энергии вращения винильных групп $E(\varphi)$ в 1,4-пентадиене (1) и транс-1,3-пентадиене (2)

Выполненный нами статистический расчет термодинамических свойств 1,4-ПД и транс-1,3-ПД согласован с экспериментальными значениями $S_{298,15}^0$ этих соединений.

Структурные параметры 1,4-ПД взяты из работы [5], интерпретация колебательного спектра предложена в [6]. Форма кривой потенциальной энергии вращения двух винильных волчков выбрана в соответствии с расчетом *ab initio*, подкрепленном спектральными измерениями [5], при условии согласования расчетной энтропии 1,4-ПД с экспериментальной: $V(\varphi)$ Дж·моль⁻¹ = $= 1314(1 + \cos \varphi) + 5439(1 + \cos 3\varphi) + 1925(1 - \cos 6\varphi)$ (см. рисунок).

Произведение главных моментов энергии молекулы транс-1,3-ПД и приведенных моментов инерции волчков взяты из работы [7], набор частот нормальных колебаний — из [6]. Барьер вращения метильного волчка $V_3 = 10,38$ кДж·моль [3]. Ряд упомянутых выше фактов показывает, что транс-1,3-ПД реализуется в двух конформациях: более устойчивой