

На основании уравнения (4) по методике, предложенной в [12], рассчитана энергия образования дефектов, которая оказалась равной 62 ± 12 кДж·г⁻¹.

В большей части температурного интервала наши данные для висмута и сурьмы отличаются не более, чем на 1 % от прецезионных значений C_p , полученных методом адиабатической калориметрии [12, 13], однако для висмута при температурах вблизи точки плавления различие достигает 3 %. Отчасти это объясняется тем, что при температурах вблизи фазовых переходов погрешность метода адиабатической калориметрии в связи с периодическим вводом теплоты существенно увеличивается.

Теплоемкость сплавов в пределах погрешности измерений близка к аддитивной величине, рассчитанной на основании данных для чистых компонентов. Для расчета аддитивных теплоемкостей твердых растворов при температурах выше точки плавления висмута использовались значения теплоемкости твердого висмута, экстраполированные по уравнению (2). Аддитивный характер теплоемкости сплавов установлен нами ранее [6] также и в области низких температур. Полученный результат согласуется с аддитивными значениями дебаевской температуры, найденными на основании измерения упругих постоянных сплавов этой системы [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов.— М., 1962, т. 1, с. 357.
2. Гицу Д. В.— В сб.: Полуметаллы и узкозонные полупроводники.— Кишинев, 1979, с. 3.
3. Гегузин Я. Е., Пинес Б. Я.— ЖФХ, 1952, т. 26, № 1, с. 27.
4. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 3.
5. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А.— ЖФХ, 1981, т. 55, № 6, с. 1609.
6. 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, № 4967-80. Деп. от 27.11.80.
7. Астафьева И. Н., Щербов Д. П., Плотников Р. Н.— ЖАХ, 1975, т. 30, № 1, с. 147.
8. Мечковский Л. А., Савицкий А. А., Скумс В. Ф., Собеский А. С., Вечер А. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1972, № 2, с. 31.
9. Михайличенко Т. В., Налетов В. Л., Рощин В. В.— Уч. зап. Ленинградского гос. пед. ин-та имени А. И. Герцена, 1968, т. 384, вып. 4, с. 12.
10. Новиков И. И.— В сб.: Технология цветных металлов.— М., 1952, № 23, с. 24.
11. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.— В сб.: Термодинамические свойства твердых металлических сплавов: Материалы 3-го Всесоюзного научно-технического совещания по термодинамике металлических сплавов.— Минск, 1976, с. 57.
12. Kramer W., Nolting J.— Acta metallurgica, 1972, v. 20, S. 1353.
13. Gronvold F.— Acta Chem. Scand., 1975, v. A 29, N 10, p. 945.
14. Джумиго А. М., Иванов Г. А.— В сб.: Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы V Всесоюзного симпозиума, часть 2. Львов, 1980, с. 243.

Поступила в редакцию
10.12.81.

Кафедра физической химии

УДК 536.7

Б. Л. ВАЛЕВСКИЙ, Н. И. ГУРИНОВИЧ, А. С. СКОРОПАНОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ, ПРИ КОТОРЫХ ИХ ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ПРИНИМАЕТ МИНИМАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В изотермических условиях внутренняя энергия конденсированной системы с ростом внешнего давления уменьшается, проходит через минимум, а затем увеличивается [1—3].

Существенный теоретический интерес представляет определение значений давления (P) и температуры (T), которым соответствует минимальная внутренняя энергия системы ($U_{\min}$).

Цель настоящей работы — установить вид зависимости $P=f(T)$, при которой U простых твердофазных систем минимальна.

Для точки минимума внутренней энергии справедливо [1, 4]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (1)$$

Из (1) следует, что для $U_{\min}$ системы давление и температура связаны соотношением:

$$p = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{T\beta}{\chi}. \quad (2)$$

Располагая данными по коэффициенту термического расширения $\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ и по изотермической сжимаемости $\chi = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ при соответствующих значениях P и T , по формуле (2) можно вычислить величины внешних параметров и установить вид зависимости для случая $U_{\min}$ системы $P=f(T)$.

Однако в литературе практически полностью отсутствуют результаты экспериментального изучения зависимости β от давления и χ — от температуры. Это обусловлено чрезвычайной сложностью применения техники сверхвысоких давлений для этих целей. Вместе с тем для многих объектов известны значения сжимаемости, определенные при комнатной температуре, и коэффициентов термического расширения, полученные при атмосферном давлении.

Анализ данных работ [1,5] показал, что для диапазона давлений 0—1,5÷2 ГПа и температур 10—300 К β при $P > P_{\text{атм}}$ и χ при $T < T_{\text{комн}}$ отличаются всего на 3—7% от соответствующих величин, измеренных при $P_{\text{атм}}$ (для β) и $T_{\text{комн}}$ (для χ). Поэтому допустимо с нашей точки зрения для указанного интервала значений P и T использовать в расчете по уравнению (2) справочные значения β и χ . Сопоставление величин давлений, полученных с учетом и без учета зависимости β от P и χ от T для меди, серебра, алюминия, свинца и железа, показывает их согласие между собой в пределах 5÷10%*.

Результаты оценки по уравнению (2) величин P и T для случая $U_{\min}$ для ряда твердофазных систем, образованных одним элементом, представлены на рисунке. Как видно, для рассматриваемого случая зависимости величин давлений от температур представляют собой монотонно возрастающие функции**, для аналитического описания которых применены полиномы вида:

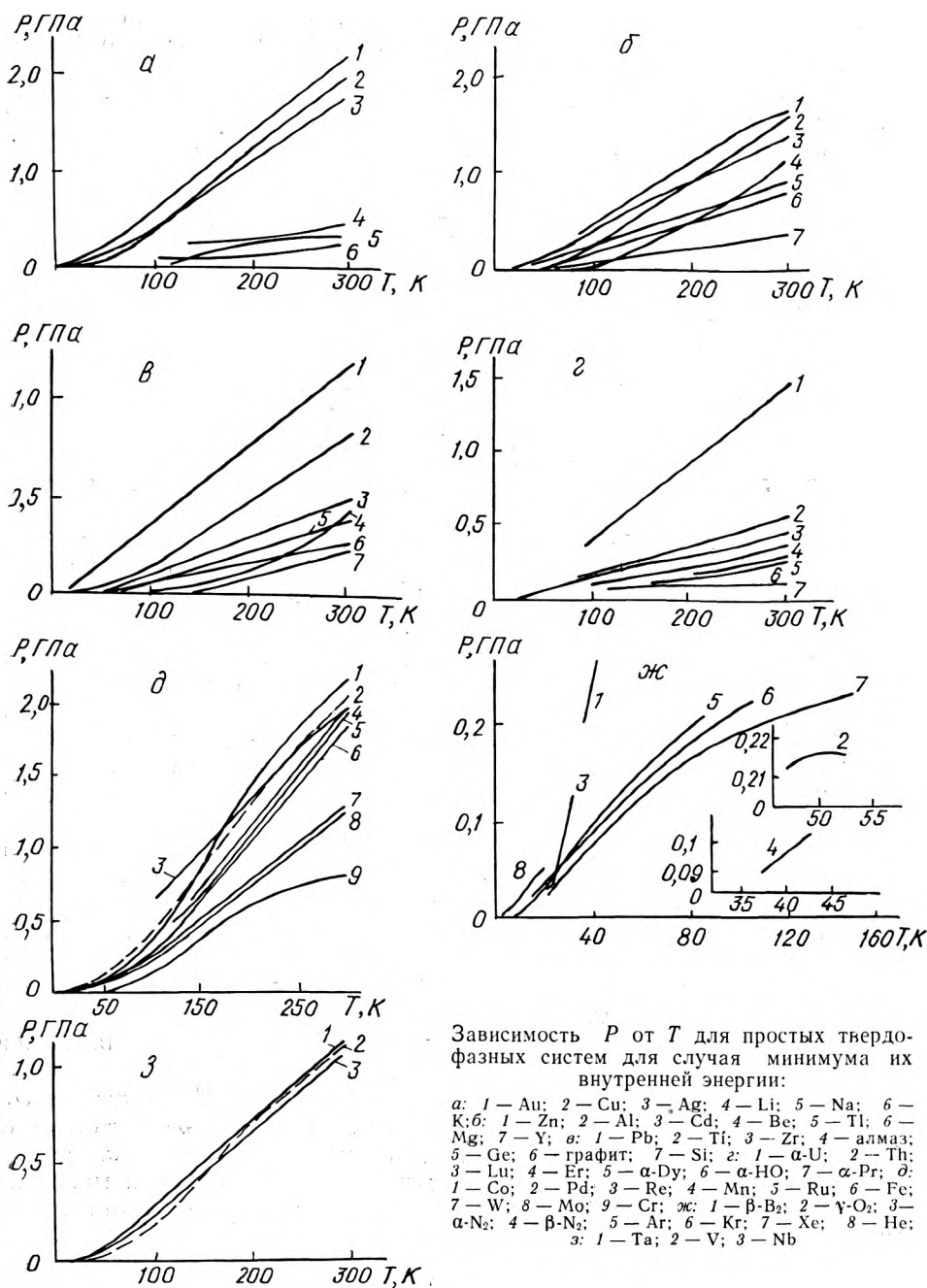
$$P = \sum_{i=0}^n a_i T^i, \quad (3)$$

$$P = \exp\left(\sum_{i=0}^n a_i T^i\right), \quad (4)$$

где a_i — постоянные коэффициенты (при расчете по (3) и (4) число членов ограничивалось четырьмя).

* Относительная ошибка в определении β при $P > P_{\text{атм}}$ и в χ при $T < T_{\text{комн}}$ составляет не менее 3÷4%, что при расчете по уравнению (2) вносит в определение P погрешность в 6÷8%.

** В соответствии с данными [6—8] в рассматриваемых системах для указанных диапазонов P и T отсутствуют фазовые превращения, инициируемые ростом давления или температуры, которые могли бы вести к изменению внутренней энергии систем.



Значения a_i уравнения (3) для простых твердофазных систем

Элемент	$a_0 \cdot 10^2$, ГПа	$a_1 \cdot 10^4$, ГПа/К	$a_2 \cdot 10^6$, ГПа/К ²	$a_3 \cdot 10^8$, ГПа/К ³	$\pm \omega$	Температурный интервал
Li	4,36	13	—	—	2,2	150—300
Na	—43,14	0,42	—7,858	—	14	50—300*
K	5,4	—0,2	2	—	2	100—300
Cu	—7,65	22,2	34,8	6,41	7,7	50—300
Ag	—5,5	36,7	18	—3,37	6	50—300
Au	—13,1	76,7	—	—	4,3	50—300
Be	21,9	—60,5	49,2	—6,1	3,8	80—300
Mg	—11,5	30,6	—	—	9,7	50—300
Zn	—1,62	32,3	20,2	4,23	1,1	80—300
Cd	—6,39	47,8	—	—	2	20—300
Al	—25,88	60,5	—	—	8,4	50—300
Tl	—9,78	27,2	1,59	—	0,5	50—300
Y	—2,42	10,7	66,4	—	3,3	40—300
α -Pr	2,18	3,8	—	—	1,8	100—300
α -Dy	—3,62	10,7	—	—	1	200—300
α -Ho	—5,29	10,9	—	—	0,9	160—300
Er	—3,5	13,8	—	—	0,9	100—300
Lu	—1,73	15,7	—	—	5,7	50—300
α -U	—1,17	53	—	—	0,7	100—300
Th	—5,49	21	—	—	1,3	80—300
Ti	—9,66	0,14	17,3	—2,82	5	50—300
Zr	—4,69	17,8	—	—	5	50—300
C (графит)	6,36	—15,7	17,1	—3,24	8	50—300
C (алмаз)	18	—27,3	—	—	15,1	120—300
Si	—10,4	702,4	1,25	—	2,4	140—300
Ge	—4,02	3,49	6,95	—1,12	3	80—300
Pb	—3,72	39,7	—	—	0,7	40—300
V	—0,29	—8	35	6,72	3	80—300
Nb	—13,14	40,3	—	—	5,8	60—300
Ta	—6,24	26,6	10,3	—1,97	3,5	60—300
Cr	7,27	—38,46	56	—11,96	5,3	50—300
Mo	—1,86	—0,55	28,2	—4,72	6,7	60—300
W	—5,36	7,05	24,9	—4,13	3,6	40—300
Mn	—5,35	82	—	—	0,4	150—300
Re	—7,6	67,6	—	—	3,3	100—300
Fe	0,35	13,8	47	—7,45	4	60—300
Co	—1,22	—6,1	59,5	11,51	7,4	40—300
Pd	—29,52	77,3	—	—	1,1	60—300
Ru	—52,64	79,6	—	—	1	140—300
α -N ₂	0,057	—36,6	220,2	—	1,8	22—34
β -N ₂	—1,82	28,7	—	—	1,5	37—44
β -O ₂	—14,53	93,3	—	—	1,2	36—42
γ -O ₂	19,4	4	—	—	0,1	44—50
He	2,1	—88,14	15,52	—2701,4	8,8	5—20
Ar	—2,54	28,52	—	—	4	10—80
Kr	—1,55	25,79	4,76	—	4	5—115
Xe	—4,98	35,98	11,77	—	2	22—150

* Для натрия значения a_i следует использовать только для расчетов по уравнению (4).

Исключение составляет натрий, для которого зависимость P от T для $U_{\min}$ наилучшим образом описывается уравнением (4).

Сопоставление полученных значений давлений, при которых достигается $U_{\min}$ системы (для фиксированных температур) для ряда элементов позволяет проследить наличие зависимости между P и номером элемента (N) в Периодической системе элементов. В этом случае с увеличением номера элемента наблюдается закономерное изменение величин давлений: в периоде первоначально имеет место плавный рост P (приблизительно до середины периода), затем — его постепенное уменьшение; в подгруппах происходит либо монотонное уменьшение давления (например, в 1A, 2B, 3A, 4B) или же увеличение (например, в IVA, VB, VIB, VII B). Эти зависимости $P = \psi(N)$ для $T = \text{const}$ хорошо описываются аналитическими формулами типа (3) и (4).

Используя полученные результаты, можно прогнозировать характер изменения внутренней энергии однокомпонентных твердофазных систем, образованных одним элементом, в диапазоне 10—300 К и 0—1,5÷2 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений.— М., 1935.
2. Макаренко Н. Н. и др.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, № 5, с. 1723.
3. Айнбиндер В. К. Свойства полимеров при высоких давлениях.— М., 1973.
4. Bridgman P. W. The Thermodynamics of Electrical Phenomena In Metals and a Condensed Collection of Thermodynamics Formulas.— N. Y. 1961.
5. Handbook of Physical Constants ed. by F. Birch, Publ. The Geological Society of American Memorial, 1966.
6. Най Дж. Физические свойства кристаллов.— М., 1967.
7. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел.— М., 1974.
8. Попова С. В., Бендилиани Н. А. Высокие давления.— М., 1974.

Поступила в редакцию
01.06.80.

НИИ ФХП

УДК 547.78

О. Н. БУБЕЛЬ, И. Г. ТИЩЕНКО, Ю. Л. ПТАШНИКОВ

СИНТЕЗ И СТЕРЕОХИМИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЦИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ

Ранее [1] нами было показано, что 2-ацетил-, 2-метил-2-ацетил-, и 3,3-диметил-2-ацетилоксираны (I—III) реагирует с ацетонитрилом в присутствии эквимольного количества трехфтористого бора, образуя 2-алкил-5-ацетил-2-оксазолины. При этом установлено, что раскрытие эпоксидного цикла протекает у β -углеродного атома.

В настоящей работе исследовано влияние типа радикала в нитрилах (длина, разветвление, характер) на особенности протекания реакций нитрилов с ацилоксиранами, а также изучена стереохимия образующихся 5-ацил-2-оксазолинов.

