

# КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЛІНІЙ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ДІАГРАМ СТАНУ ЕВТЕКТИЧНОГО ТИПУ

*Гриців В.І., Денисюк Р.О., Собко О.В.*

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Хімічні елементи Sn і Pb утворюють сполуки сульфідів, селенідів і телуридів (так звані халькогеніди), що відіграють важливу роль в матеріалах електронної техніки. Ці елементи зручні для комп'ютерного моделювання, тому що тиск пари над простими речовинами залишається відносно низьким і вони перебувають у рідкому стані навіть при температурах топлення халькогенідів.

Проведенню термодинамічних розрахунків передувала підготовча робота: збір, критичний аналіз і узагальнення усіх наявних в літературі наукових праць, в яких описані результати дослідження термодинамічних властивостей простих речовин. У загальному списку літератури зафіксовано 156 джерел, що стосуються олова, та 74 джерел, що стосуються свинцю. Це ще неповний перелік літературних джерел, з кожним днем він доповнюється, проте зібраний матеріал вже може бути базою для наступних наукових досліджень. Подібна узагальнююча робота може виконуватися для інших хімічних елементів, сполуки яких використовуються в сучасному матеріалознавстві.

1. Збір, обробка, аналіз, узагальнення і використання наукової інформації (есесмент) про однокомпонентні системи. Термодинамічні властивості олова.

Важливою термодинамічною характеристикою речовини є її теплоємність. Значення теплоємності можуть бути використані для розрахунку інших термодинамічних характеристик: ентальпії  $\Delta H^\circ(T)$ , ентропії  $S^\circ(T)$ , вільної енергії Гіббса  $\Delta G^\circ(T)$ , тощо.

Вже стало науковою традицією для опису температурної залежності теплоємності використовувати емпіричне рівняння Майєра-Келлі [1979Gur\_1\_1, с. 74]:

$$C_p^\circ(T) = a + bT - cT^{-2} + dT^2, \quad (1-1)$$

де  $T$  - температура, К;  $a, b, c, d$  - коефіцієнти, встановлені експериментально.

В результаті пошуку та опрацювання літератури була виявлена робота [2012Per], в якій узагальнено термодинамічні властивості олова. В цій роботі рекомендовано [2012Per, р. 52] використати рівняння температурної залежності теплоємності олова у твердій фазі  $\text{Sn}_{\text{sol}}$ , встановлене авторами [1979Gur\_2\_1, с. 294]:

$$C_p^\circ(T) = 34,297 - 29,957 \times 10^{-3} T - 2,461 \times 10^5 T^{-2} + 50,794 \times 10^{-6} T^2 \\ (298 - T_m)(1-2)$$

Для рідкого олова автор [2012Per] результатів не наводить, проте логічно припустити, що якщо для  $\text{Sn}_{\text{sol}}$  використано результати [1979Gur\_2\_1, с. 294], то і для рідкого олова  $\text{Sn}_{\text{liq}}$  теж можна використати результати цього ж автора:

$$C_p^\circ(T) = 25,184 + 2,105 \times 10^{-3} T + 8,188 \times 10^5 T^{-2} - 0,163 \times 10^{-6} T^2 \quad (T_m - 4700) \quad (1-3)$$

Враховуючи те, що

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) = \int_{298,15}^T C_p^\circ(T) dT \quad (1-4)$$

та використовуючи рівняння (1-1) для  $\text{Sn}_{\text{sol}}$  можна записати вираз для температурної залежності ентальпії:

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) = a(T - 298,15) + 0,5b(T - 298,15)^2 + c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right) + \frac{1}{3}d(T - 298,15)^3 \quad (1-5)$$

або у більш компактній формі

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) = aT + 0,5bT^2 + cT^{-1} + \frac{1}{3}dT^3 + I_H \quad (1-6)$$

де  $I_H$  - постійна інтегрування.

З рівняння (1-6) стає зрозумілим походження коефіцієнтів у рівнянні температурної залежності ентальпії.

Подібним чином, із врахуванням рівняння (1-1) для  $\text{Sn}_{\text{sol}}$ , можна записати вираз для температурної залежності ентропії:

$$S^\circ(T) - S^\circ(298,15) = \int_{298,15}^T \frac{C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (1-8)$$

$$S^\circ(T) - S^\circ(298,15) = a \ln T + bT + 0,5cT^{-2} + 0,5dT^2 + I_S \quad (1-9)$$

Беручи до уваги те, що  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , на основі виразів (1-6, 1-9) можна вивести рівняння температурної залежності вільної енергії Гіббса:

$$\begin{aligned} G^\circ(T) - G^\circ(298,15) &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \\ &= aT + 0,5bT^2 + cT^{-1} + \frac{1}{3}dT^3 + I_H - \\ &(aT \ln T + bT^2 + 0,5cT^{-1} + 0,5dT^2 + TI_S) = \\ &= aT - aT \ln T - 0,5bT^2 + 0,5cT^{-1} - \frac{1}{6}dT^3 + (I_H - TI_S) \end{aligned} \quad (1-10)$$

Якщо порівняємо рівняння (1-6, 1-9, та 1-10) з виразом (1-1), то чітко побачимо джерело походження коефіцієнтів у виразах температурної залежності ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса.

Необхідні для розрахунків значення термодинамічних величин для олова у стандартному стані наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Порівняльна таблиця значень термодинамічних величин для олова у стандартному стані (тетрагональна модифікація кристалічного олова-біле олово).

Література	$C_p^{\circ}(298.15)$ <i>Джс / моль×К</i>	$H^{\circ}(298.15) - H^{\circ}(0)$ <i>Джс / моль</i>	$S^{\circ}(298.15)$ , <i>Джс / моль×К</i>	$T_m, K$	$\Delta H_m$ , <i>Джс / моль</i>
[1979Gur_2_1, с. 294] [1979Gur_2_2, с. 293]	27,112	6323	51,180	505,118	7195 ± 20
[1989Cox, p. 206]	27,112	6323 ± 8	51,18 ± 0,08	505,118	7195
	[1989Cox, p. 206] на основі [1979Gur].				
[1995Bar, p. 1538]	26,989	-	51,195	505,06	7029
[2005Lid, p. 4-32,135;5-3,25].	26,99	6323 ± 8	51,18 ± 0,08	505,08	
[2012Per, p. 44, 52,81]	27,110 ± 0,08		51,180 ± 0,08	505,118 ± 0,015	
	[2012Per, p. 44, 52,81] на основі [1979Gur].				
Int	27,0	6323 ± 8	51,18 ± 0,08		
	<a href="https://www.webelements.com/tin/thermochemistry.html">https://www.webelements.com/tin/thermochemistry.html</a>				
	<a href="#">26.986±0.125</a>	<a href="#">6296.92±41.84</a>	<a href="#">51.546±0.209</a>	<a href="#">505.06 ± 0,03</a>	<a href="#">7.196±0.125</a>
Int MSU	<a href="http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html">http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html</a>				
Рекомендовані значення на основі [1979Gur_2_1, с. 294], [1979Gur_2_2, с. 293] та [2012Per, p. 44, 52,81]					
	27,110 ± 0,08	6323 ± 8	51,180 ± 0,08	505,118 ± 0,015	7195 ± 20

Згідно [2013Wie], відносна атомна маса Sn становить 118,710(7).

З використанням результатів, наведених в табл. 1 та рівняння температурної залежності теплоємності розраховано значення термодинамічних властивостей олова у твердому (табл. 2) та в рідкому стані (табл. 3). Розрахунки представлені у форматі #.#####, що приблизно на порядок вище ніж необхідно для практичного використання, проте вживання такого формату показує точність сходження термодинамічних величин на границях фазових переходів. Для твердого олова

значення термодинамічних величин екстрапольовано в область рідини (табл. 2), а для рідкого олова- в область існування твердого стану (табл. 3).

Таблиця 2.

Значення термодинамічних властивостей олова у твердому стані.

$T, K$	$C_p^\circ(T),$ <i>Дж/ моль×K</i>	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$ <i>Дж/ моль</i>	$S^\circ(T)$ <i>Дж/ моль×K</i>	$\Delta G^\circ(T)$ <i>Дж/ моль</i>
298,150	27,11209	6323,00146	51,18000	-8936,31934
300,000	27,14692	6373,18945	51,34782	-9031,15527
400,000	28,90312	9175,77051	59,39838	-14583,58203
456,150	30,01821	10829,14355	63,26468	-18029,03906
500,000	31,03260	12167,16699	66,06470	-20865,18555
505,118	31,16042	12326,31836	66,38139	-21204,11523
	значення термодинамічних властивостей для Sn <sub>sol</sub> екстрапольовані в область високих температур			
600,000	33,92503	15407,95020	71,96536	-27771,26758
600,612	33,94541	15428,71875	71,99995	-27815,31836
700,000	37,71392	18982,12891	77,46749	-35245,11328
800,000	42,45503	22982,50391	82,80221	-43259,26172

Таблиця 3.

Значення термодинамічних властивостей олова у рідкому стані.

$T, K$	$C_p^\circ(T)$ , Дж / моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ Дж / моль	$S^\circ(T)$ Дж / моль $\times K$	$\Delta G^\circ(T)$ Дж / моль
298,150	35,00814	13014,36035	63,92566	-6045,07715
300,000	34,89861	13079,02148	64,14186	-6163,53662
400,000	31,11742	16351,41992	73,58178	-13081,29199
456,150	30,04544	18066,39648	77,59533	-17328,71484
500,000	29,47095	19370,63086	80,32574	-20792,24219
505,118	29,41485	19521,31836	80,62559	-21204,11719
значення термодинамічних властивостей для Sn <sub>liq</sub> екстрапольовані в область низьких температур				
600,000	28,66276	22272,79492	85,61924	-29098,74805
600,612	28,65930	22290,33594	85,64846	-29151,15625
700,000	28,24865	25116,07031	90,00299	-37886,02344
800,000	28,04305	27929,37891	93,75994	-47078,57422

Результати, наведені в табл. 2, 3 використані для комп'ютерного моделювання ліній фазових рівноваг діаграми стану системи Sn-Pb.

**2. Термодинамічні властивості свинцю.** В результаті аналізу літературних джерел з результатами експериментального дослідження та теоретичного аналізу встановлено достовірні значення термодинамічних властивостей свинцю. В результаті проведеного есесменту виявлена робота [2012Arb], в якій описано термодинамічні властивості свинцю. В цій роботі рекомендується для температурної залежності теплоємності використати рівняння полінома у виді:

$$C_p^\circ(T) = \sum_{i=0}^n a_{n-i} T^i, \quad (2-1)$$

де  $a_i$ - коефіцієнти полінома;  $n$ - степінь полінома.

Для аналітичного опису температурної залежності теплоємності свинцю у твердій фазі Pb<sub>sol</sub> запропоновано використати рівняння [2012Arb]:

$$C_p^\circ = 24,0968 + 8,78751 \times 10^{-3} T - 6,88913 \times 10^{-6} T^2 + 1,46403 \times 10^{-8} T^3 \quad (298 - T_m) \quad (2-2)$$

Для температурної залежності теплоємності свинцю у рідкій фазі Pb<sub>liq</sub> рекомендовано використати рівняння вигляду [2012Arb]:

$$C_p^\circ = 34,7186 - 8,12110 \times 10^{-3} T + 2,707035 \times 10^{-6} T^2 \quad (T_m - 1500) \quad (2-3)$$

Розраховані за цими рівняннями значення вільної енергії Гіббса до твердої та рідкої фаз наведено в табл. 4. Значення енергії Гіббса для твердої фази екстрапольовані в область високих температур, а для рідкої фази – в область низьких

температур. Для термодинамічних розрахунків використано значення стандартної ентальпії свинцю  $H^\circ(298) - H^\circ(0) = 6846 \text{ Дж/моль}$ ,  $S^\circ(298) = 64,874 \text{ Дж/моль} \times K$  та ентальпії топлення свинцю  $\Delta H_m = 4782 \text{ Дж/моль}$ . Більш детальнішу інформацію про термодинамічні властивості свинцю можна почерпнути з роботи [2012Arb].

Таблиця 4.

Значення вільної енергії Гіббса свинцю у твердій та рідкій фазах при різних температурах.

$T, K$	$C_p(T),$ $\text{Дж/моль} \times K$	$\Delta G^\circ(T),$ $\text{Дж/моль}$	$\Delta G^\circ(T),$ $\text{Дж/моль}$
	тверда фаза		рідка фаза
298,150	26,49242	-12496,18457	-10358,04199
300,000	26,50832	-12616,35156	-10487,97754
350,000	26,95621	-15973,59180	-14132,93359
400,000	27,44652	-19523,98242	-18008,79297
450,000	27,99023	-23246,32227	-22084,61719
456,150	28,06133	-23715,21484	-22598,52539
500,000	28,59831	-27124,45508	-26336,46289
505,118	28,66462	-27529,68945	-26780,82422
550,000	29,28175	-31145,79492	-30745,27344
600,000	30,05152	-35300,40234	-35295,53516
600,612	30,06153	-35352,05078	
		екстрапольовано ↓	↑ екстрапольовано
600,612			-35352,05078
650,000		-39580,35938	-39974,38672
700,000		-43979,33984	-44770,99219
750,000		-48492,31250	-49676,13672
800,000		-53115,32031	-54681,86719

Одержані термодинамічні результати використані для комп'ютерного розрахунку ліній фазових рівноваг діаграми стану системи Sn-Pb.

**3. Комп'ютерне моделювання ліній фазових рівноваг діаграми стану системи Sn-Pb.** Для термодинамічного розрахунку фазових діаграм надлишкову енергію Гіббса можна визначити експериментально, оцінити теоретично або знехтувати цією величиною [2008Tur]. При такому широкому діапазоні припущень, комп'ютерний розрахунок діаграм стану є актуальною і красивою задачею хімії твердого тіла.

В роботі [1981Nga] розраховано (що зроблено) системи Sn-Pb і для цього використано рівняння вільної енергії Гіббса у вигляді  $\Delta G = A + BT$ . Попереду було показано як навчитися бачити коефіцієнти рівняння теплоємності у рівнянні температурної залежності вільної енергії Гіббса. Навіть, якщо використати рівняння теплоємності у формі  $C_p = a = \text{const}$ , то вираз для  $\Delta G$  одержується у вигляді

$$\Delta G = A + aT - aT \ln T, \quad (3-1)$$

тобто навіть у припущенні постійного значення теплоємності у вираз для температурної залежності енергії Гіббса буде входити три доданки. Розрахунки в [1981Nga] виконано не тільки у самому простому наближенні, першим кроком якого може бути  $C_p = a = \text{const}$  а у наближенні, що не враховує теплоємності фаз.

Якщо знехтувати надлишковою енергією фаз, то в першому наближенні концентраційну залежність мольної енергії Гіббса при  $T = \text{const}$  можна виразити рівнянням:

$$\overline{\Delta G}_i^M = x_1 x_2 \Delta G = x_1 (1 - x_1) \Delta G. \quad (3-2)$$

В цьому випадку припускаючи, що тверда фаза являє собою чистий компонент, склад лінії ліквідуса з сторони Pb менший від того, що спостерігається експериментально. Використана модель лише якісно описує лінію фазових рівноваг.

#### Висновки

На прикладі діаграми стану систем евтектичного типу складено і перевірено алгоритм розрахунку ліній фазових рівноваг. Складений алгоритм можна поширити на інші системи.

Показано, що для розрахунків основною термодинамічною функцією є теплоємність. Дослідження діаграм стану потребують створення ряду есесментів термодинамічних властивостей хімічних елементів, які є основними компонентами у важливих матеріалознавчих сплавах. Без цього неможливо ціленаправлено вивчати подвійні, потрійні та більш складні системи.

#### Література

1979Gur\_2\_1. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведьев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. в 4 т. Отв. редактор Глушко В.П. 3 изд. Т. 2. Элементы C, Si, Ge, Sn,Pb и их соединения. Кн. 1. Вычисление термодинамических свойств. -М.: Наука, -1979. Т.2. Кн.1. -440 с.

1979Gur\_2\_2. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведьев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. в 4 т. Отв. редактор Глушко В.П. 3 изд. Т. 2. Элементы C, Si, Ge, Sn,Pb и их соединения. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. -М.: Наука, -1979. Т.2. Кн.2. -344 с.

1981Nga. Ngai T. L., Chang Y. A. A thermodynamic analysis of the Pb-Sn system and the calculation of the Pb-Sn phase diagram// Calphad. -1981. -V. 5. N 4.-P. 267-276.

1989Cox. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. -New York: Hemisphere, -1989. -271 p.

1995Bar. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Third edition. Two volumes. V. I: Ag-Kr. V. II: La-Zr. -VCH: Weinheim, New-York, Basel, Cambridge, Tokyo, -1995. -1885 p.

2005Lid. Lide D.R. (Editor). CRC Handbook of Chemistry and Physics. -CRC Press LLC, 2005. -2660 p.

2008Tur. Турчанин М.А., Агравал П.Г. Бондар А.А. Термодинамическое описание систем и расчет фазовых диаграмм. Материалы школы семинара 24-28 марта 2008 г. -Краматорск: Донбасская государственная машиностроительная академия. Лаборатория «Физико-химические свойства металлических расплавов». - 2008.

2012Per. Perrone J. (Volume Editor). Chemical thermodynamics of Tin. (Series “Chemical thermodynamics”. V. 12.) H.Gamsjäger (Chair). Edited by J. Perrone. OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, -Paris, France, -2012. -609 p.

2012Arb. Arblaster J.W. Thermodynamic properties of lead// Calphad. -2012.-V. 39. N 1. -P. 47–53.

2013Wie. Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B., a.a. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)// Pure and Applied Chemistry. -2013. -V. 85. N 5. -P. 1047-1078.