

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЛІНІЇ ЛІКВІДУСА В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ З СПОЛУКАМИ, ЩО ТОПЛЯТЬСЯ КОНГРУЕНТНО

Гриців В.І.¹, Весельська І.Л.², Гвоздієвський Є.Є.¹, Денисюк Р.О.¹

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка
²Курненська ЗОШ І-ІІІ ступенів Червоноармійського району

Метою даної роботи є розкрити можливість використання одного із математичних інструментів для термодинамічного аналізу фазових рівноваг в системах, утворених двома хімічними елементами при взаємодії між якими утворюється сполука, що топиться конгруентно.

Математичні методи можна використовувати у навчанні хімії починаючи з того часу як дослідник починає задумуватися над питанням, чому, наприклад, натрію ніхто не вживає, хлором ніхто не дихає, а сполуку між ними вживають усі. Такі роздуми неодмінно наштовхнуть дослідника шукати причину різкої перемини властивостей хімічних елементів при переході від простих речовин до складних сполук. Це не надзвичайні чи захоплюючі („занимательные“) дослідження з хімії з набором усіх неймовірних світлових, звукових, оптичних та інших ефектів, але це дуже цікаві дослідження з хімії, які ніколи не закінчуються. Такі дослідження мають велику навчальну силу, тому що є основою змісту хімічних знань і дають можливість зрозуміти суть хімічних процесів. Якщо на місце Натрію опиниться якийсь інший хімічний елемент, що проявляє металічні властивості, наприклад, Кадмій, а на місці неметалу Телур, то без сумніву, теж утвориться хімічна сполука CdTe.

Однією із важливих термодинамічних характеристик хімічної сполуки є ентропія топлення, тому поруч із експериментальними методами її визначення важливо мати методи теоретичного розрахунку.

Автори [1] пропонують спосіб визначення ΔS_m з T - x -діаграми стану і використовують для цього формулу:

$$\Delta S_m = -RT_m \left(\frac{dT}{dN_{AB}} \right)_{N_{AB}=1}^{-1} \quad (1)$$

Автори [1] не вказали із якого літературного джерела ця формула взята, а якщо виведена самими авторами, то яка схема цього виведення. Формула такого вигляду до знайомства з роботою [1] нами в літературі не зустрічалася, тобто в цій роботі формула такого вигляду для розрахунку ентропії топлення із лінії ліквідуса нами зустрінуто вперше. Ми цікавилися цим способом визначення ентропії топлення, вивчали інші роботи, але подібна формула не зустрічалася. Тому зроблена спроба цю формулу вивести, щоб переконатися, що вона правильна.

Рівняння ідеальної розчинності Шредера в диференціальній формі записується у вигляді:

$$d \ln N / dT = \Delta H_m / RT^2 \quad (2)$$

Для бінарної системи $\ln N_1 = \ln(1 - N_2)$

В розведених розчинах $N_1 \ll N_2$ (індекс 2 відноситься до розчинника, 1-до розчиненої речовини), вираз $\ln N_2 = \ln(1 - N_1)$ можна розкласти в ряд:

$$\ln N_2 = \ln(1 - N_1) = -N_1 - N_1^2 / 2 - N_1^3 / 3$$

і обмежитися першим доданком. Тоді $\ln N_2 = \ln(1 - N_1) = -N_1$ з точністю до 1% якщо $N_1 = 0,02$. Із врахуванням того, що $\ln N_2 = \ln(1 - N_1) = -N_1$ формула

$$d \ln N / dT = \Delta H_m / RT^2$$

набуває математичного вигляду

$$dN_2 / dT = -\Delta H_m / RT^2.$$

Враховуючи те, що ентропія топлення дорівнює відношенню ентальпії топлення до температури топлення $\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$ можна записати $dN_2 / dT = -\Delta S_m / RT$, звідки $\Delta S_m = -RT(dN_2 / dT)$.

Оскільки на діаграмах стану вісь температури відповідає ординаті а вісь складу абсцисі, то останню формулу математично правильніше записати у вигляді:

$$\Delta S_m = -RT(dT / dN_2)^{-1}$$

або в позначеннях [1]:

$$\Delta S_m = -RT_m \left(\frac{dT}{dN_{AB}} \right)_{N_{AB}=1}^{-1}$$

З цієї формули слідує, що $\left(\frac{dT}{dN_{AB}} \right)_{N_{AB}=1}$ повинно бути одне і теж для обох половинок діаграми стану, тобто в околі температури топлення сполуки лінія ліквідуса повинна бути симетрична. Асиметричність може бути зв'язана з різними причинами.

1. Відмінність лівої і правої віток ліквідуса в околі температури топлення сполуки може бути пов'язана, зокрема, із експериментальною похибкою при побудові $T-x$ –діаграми. Якщо є підстави підозрювати, що це дійсно має місце, то для розрахунків вибирається середнє із двох значень ΔS_m .
2. Константа дисоціації сполуки в розплаві може мати різні значення в системах А-АВ та АВ-В, що теж істотно впливає на форму обох віток ліквідуса. В даному випадку вибирається менше значення ΔS_m , яке все-таки може бути завищеним.
3. Різний характер взаємодії між компонентами в доевтектичних та заевтектичних сплавах, тощо [2].

Як відмічають автори [1], знайдена таким способом ΔS_m сполуки CdTe лежить між 31,38 і 41,84 Дж/моль×К. Для розрахунків параметра взаємодії авторами [1] взята величина ΔS_m 31,38 Дж/моль×К. Ця величина вибрана на основі того, що дає добре узгоджену розраховану р-Х-діаграму стану з експериментальною. Треба віддати належне науковій інтуїції авторів [1], що з цього інтервалу вони вибирають нижнє значення, яке досить таки добре узгоджується із відомими на той час експериментальними значеннями 32,63 та 36,61 Дж/моль×К [2]. За нашими розрахунками результати Шарма взагалі не описуються рівнянням (1) а результати Лоренца дають завищені значення ентропії топлення [3].

Таким чином, для розрахунку ентропії топлення з діаграми стану можна рекомендувати рівняння (1). Це рівняння можна також рекомендувати в довідники для розрахунку ентропії топлення сполук, що топляться конгруентно. Знайдено шлях виведення цього рівняння, перевірено правильність його виведення і використано для розрахунку ентальпії топлення хімічної сполуки на основі даних про лінію ліквідуса діаграми стану. Для засвоєння методики використання цього рівняння перевірено його на системах Cd-CdTe та CdTe-Te.

1. Давыдов А.А., Каргушина А.А., Томсон А.С. Фазовое равновесие в системах Cd-Se и Cd-Te. – В кн.: Термодинамические и термохимические константы. – М.: Наука, 1970. – 78-82 с.

2. Гриців В.І., Денисюк Р.О. Хімія напівпровідникових матеріалів. Бібліографія наукових праць. Комп'ютерна версія. – Житомир: Житомирський державний університет, 2008. – 1050 с.

3. Гриців В.І., Рибак Т. М. Фазові рівноваги в системі Cd-Te// Матеріали регіональної науково-практичної конференції «Житомирські хімічні читання-2008». 21 травня-2008 р. –Житомир: Житомир. держ. ун-т., 2008. С. 20.