

В. М. ГЛАЗОВ, Л. М. ПАВЛОВА

**АНАЛИЗ КРИВЫХ ПЛАВКОСТИ КОНГРУЭНТНЫХ
ДИССОЦИИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИБЛИЖЕНИИ
РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком А. А. Бочваром 7 VI 1974)

Развитие термодинамических методов оценки термической устойчивости соединений при температуре плавления является весьма актуальной задачей. Следует отметить, что еще в 1912 г. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный на основе обобщения огромного экспериментального материала высказали фундаментальное положение, согласно которому радиус кривизны максимума кривых плавкости, а также отклонение состава максимума от стехиометрии конгруэнтного соединения возрастают пропорционально степени его диссоциации на образующие компоненты (^{1, 2}). По инициативе Н. С. Курнакова, Н. В. Липиным (^{3, 4}) и Н. И. Степановым (⁵) была предпринята попытка математического описания кривой плавкости диссоциирующих соединений. Однако применение полученных уравнений для расчетов константы диссоциации химического соединения по данным диаграммы плавкости наталкивается на практически непреодолимые трудности, поскольку требует знания ряда гипотетических величин, которые невозможно определить экспериментально.

В литературе имеется также ряд сообщений, в которых предприняты шаги для термодинамического обоснования взаимосвязи кривизны ликвидуса со степенью диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения (⁶⁻⁸). Однако полученные авторами (⁶⁻⁸) выражения имеют весьма ограниченный характер. Большим шагом вперед в решении рассматриваемой проблемы явились работы (^{9, 10}). С помощью развитого Розебомом геометрического метода А. Б. Млодзеевский вывел уравнение связи между формами кривых изобарно-изотермного потенциала и кривых плавкости. Однако, как справедливо отмечает О. А. Есин, вывод, сделанный Млодзеевским, не лишен формально-математических (термодинамически не конкретизированных) допущений. Есин (¹⁰) обычным термодинамическим путем, не прибегая к дополнительным допущениям о формах кривых вблизи максимума, получил уравнения, связывающие радиус кривизны ликвидуса и солидуса со степенью диссоциации соединения АВ. Используя условие равновесия твердой и жидкой фаз в двухкомпонентной системе в форме, данной в (⁷), и учитывая, что радиус кривизны в точке максимума определяется обратной величиной второй производной температуры по концентрации, Есин показал, что для кривой ликвидуса справедливо следующее выражение:

$$\rho_L = \frac{\Delta H}{T_m} \frac{G_S''}{G_L''(G_L'' - G_S'')}, \quad (1)$$

где ΔH — тепловой эффект фазового превращения, зависящий от константы диссоциации соединения. Здесь и далее индексы L и S означают принадлежность соответственно к жидкому и твердому состоянию.

Далее, чтобы получить явную зависимость радиуса кривизны от константы диссоциации соединения Есин, так же как и Млодзеевский, использовал уравнение Ван-Лаара для изотермы G в двухкомпонентной системе, в которой протекает реакция $(AB)_L \rightleftharpoons (A)_L + (B)_L$.

Для условий, когда константа диссоциации соединения в твердой фазе $K_s=0$ и отклонение максимума от стехиометрии $\delta=0$ уравнение Есина имеет вид:

$$\rho_L = \frac{1}{8RT_m^2} \alpha_L (\lambda_{AB} + \Delta Q_L \alpha_L), \quad (2)$$

где λ_{AB} — теплота плавления соединения АВ; ΔQ_L — теплота диссоциации соединения АВ в жидкой фазе.

При небольших степенях диссоциации и сравнимых величинах λ_{AB} и ΔQ_L вторым слагаемым в уравнении (2) можно пренебречь и тогда уравнение Есина будет отличаться от уравнения Млодзеевского только множителем $1/2$.

Методы оценки диссоциации соединений, предложенные в работах Млодзеевского и Есина, были впервые применены Н. Н. Пацуковой⁽¹⁴⁾ для расчета α_L ряда двойных солей. Для определения радиуса кривизны ликвидуса в точке максимума в⁽¹¹⁾ использован интерполяционный полином Лагранжа. Следует, однако, подчеркнуть, что такой метод оценки ρ_L требует детального исследования фазовой диаграммы вблизи состава соединения. Кроме того, сведения о необходимых для расчета теплотах диссоциации соединений в жидкой фазе встречаются в литературе довольно редко.

В то же время в работах⁽¹²⁻¹⁴⁾ и других убедительно показана возможность описания кривых ликвидуса конгруэнтно плавящихся соединений типа АВ в рамках теории регулярных растворов, использующей представление о так называемом параметре взаимодействия или энергии смешения.

Покажем термодинамически с экспериментальным обоснованием на примере некоторых систем $A^{III} - B^V$ возможность определения радиуса кривизны ликвидуса, а следовательно, и параметров диссоциации соединений АВ в точке плавления на основе данных об энергиях смешения компонентов в жидкой и твердой фазах.

Для одного брутто-моля двухкомпонентной фазы при постоянных давлении и температуре можно записать:

$$G = (1 - x_B') (\mu_A^0 + RT \ln x_A' \gamma_A) + x_B' (\mu_B^0 + RT \ln x_B' \gamma_B), \quad (3)$$

где x_A' и x_B' — аналитические мольные доли компонентов А и В; μ_A^0 и μ_B^0 — стандартные химические потенциалы компонентов; γ_A и γ_B — коэффициенты активности компонентов А и В.

Согласно теории регулярных растворов⁽¹⁵⁾,

$$RT \ln \gamma_A = \omega (x_B')^2, \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_B = \omega (1 - x_B')^2, \quad (5)$$

где ω — энергия смешения компонентов А и В.

Подставляя (4) и (5) в (3) и беря вторую производную изобарно-изотермного потенциала по концентрации, получим

$$G'' = \frac{RT}{x'(1-x')} - 2\omega. \quad (6)$$

Для точки максимума при $x'=0,5$ имеем

$$G'' = 4RT_m - 2\omega. \quad (7)$$

После подстановки значения G'' из (7) в уравнение для радиуса кривизны ликвидуса, записанное в форме (1), получим

$$\rho_L = \frac{\Delta H}{2T_m} \frac{2RT_m - \omega_s}{(2RT_m - \omega_L)(\omega_s - \omega_L)}. \quad (8)$$

Известно, что для случая, когда диссоциация соединения АВ имеет место преимущественно в жидкой фазе, а в твердой фазе практически отсутствует, справедливо следующее неравенство:

$$\omega_L \ll \omega_S \gg |2RT|. \quad (9)$$

Приняв во внимание (9) и учтя, что тепловой эффект фазового перехода связан, согласно (12), с константой диссоциации соотношением

$$\Delta H = \frac{\lambda_{AB}}{2} + \delta(\lambda_A - \lambda_B) + \frac{\Delta Q_S}{2} \left(\frac{K_S + 4\delta^2}{K_S + 1} \right)^{1/2} + \frac{\Delta Q_L}{2} \left(\frac{K_L + 4\delta^2}{K_L + 1} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

для случая $K_S = 0$ и $\delta = 0$ получаем

$$|\rho_L| = (\lambda_{AB} + \Delta Q_L \alpha_L) / 4T_m (2RT_m - \omega_L). \quad (11)$$

Приравнивая правые части уравнений (2) и (11), получим формулу для расчета степени диссоциации соединения АВ при температуре плавления в приближении регулярных растворов в виде

$$\alpha_L = 2RT_m / (2RT_m - \omega_L). \quad (12)$$

Величину энергии смешения компонентов в жидкой фазе можно определить с помощью уравнения Вагнера (12), модифицированного Виландом (14):

$$\omega_L = - \frac{RT}{2(x' - 0,5)^2} \left[\ln 4x'(1-x') + \frac{\Delta S_{AB}}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \right], \quad (13)$$

где ΔS_{AB} — мольная энтропия плавления соединения АВ.

Результаты расчета степени диссоциации по уравнению (12) для соединений InAs, InSb и GaSb приведены в табл. 1.

Таблица 1
Исходные данные для расчета и численные значения степени диссоциации, полученные с помощью уравнения (12)

Соединение	$T_m, ^\circ\text{K}$	$\lambda_{AB},$ ккал/моль	$-\omega_L,$ ккал/моль	α_L
InAs	1213	18,5	35	0,12
InSb	800	11,6	22	0,13
GaSb	988	12,0	16	0,20

Таблица 2
Сопоставление расчетных и экспериментальных значений радиусов кривизны линий ликвидуса в точке плавления соединений InAs, InSb, GaSb

Соединение	ρ_L расч приближение регу- лярных растворов	ρ_L эксп с использованием интерполяционного полинома Лагранжа	ρ_L эксп с использованием аппроксимирующ. полинома 5 степ.
InAs	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$0,83 \cdot 10^{-4}$
InSb	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
GaSb	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$

Для экспериментального обоснования возможности применения выведенных уравнений произведем сопоставление рассчитанных в приближении регулярных растворов радиусов кривизны ликвидуса в точке плавления с экспериментальными для трех избранных соединений группы $A^{III}B^V$.

Расчет радиусов кривизны ликвидусов в точке плавления рассматриваемых соединений производился по уравнению (11). Полагая, что $\lambda_{AB} \gg \Delta Q_L \alpha_L$, мы при расчетах пренебрегли вторым членом в числителе уравнения (11). Результаты расчетов ρ_L представлены в табл. 2.

Для экспериментальной оценки радиусов кривизны кривых ликвидуса в точке плавления антимолибдидов галлия и индия и арсенида индия мы провели детальное термографическое исследование диаграмм состояния In—As, In—Sb и Ga—Sb в области, прилегающей к составу соответствующих соединений в интервале концентраций от 40 до 60 ат. % В^V. В каждой системе методом дифференциального термического анализа в вакууме было исследовано по 20 сплавов через 1 ат. %.

Для каждого сплава на пирометре ФПК-64 снимали по три кривых охлаждения и брали среднее значение температуры ликвидуса. Математическая обработка полученных результатов с целью вычисления радиусов кривизны производилась двумя способами: с использованием интерполяционного полинома Лагранжа 6-й степени

$$T(x') = T_0 L_0^{(6)}(x') + T_1 L_1^{(6)}(x') + \dots + T_6 L_6^{(6)}(x'), \quad (14)$$

где $L_i^{(n)}(x')$ — так называемые коэффициенты Лагранжа, которые находили по схеме Горнера, и с использованием метода наименьших квадратов

$$y_n(x') = A_0 + A_1 x' + A_2 (x')^2 + \dots + A_n (x')^n. \quad (15)$$

Коэффициенты аппроксимирующего полинома A_0, A_1, \dots, A_n находили решением системы линейных алгебраических уравнений по методу Краута. При расчетах использовали ЭВМ «МИР-1». Полученные описанным путем значения радиусов кривизны линий ликвидуса в точках плавления соединений InAs, InSb и GaSb можно считать экспериментальными, оцененными с различной степенью точности. Результаты экспериментальной оценки ρ_L с применением двух описанных методов приведены в табл. 2.

Из сравнения расчетных и экспериментальных значений ρ_L , представленных в табл. 2, нетрудно видеть, что они достаточно хорошо сходятся не только по порядку величин, но и по абсолютным значениям. Этот результат можно считать достаточно убедительным экспериментальным обоснованием возможности оценок степени диссоциации конгруэнтно плавящихся химических соединений на основе представлений об энергии смешения компонентов в жидкой фазе, оцениваемой в приближении регулярных растворов.

Московский институт
электронной техники

Поступило
1 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, Журн. русск. физ.-хим. общ., т. 44, 1964 (1912). ² Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Л., 1928. ³ Н. В. Липин, Изв. инст. физ.-хим. анализ, № 4, 49 (1928). ⁴ Н. В. Липин, там же, № 4, 60 (1928). ⁵ Н. И. Степанов, там же, № 4, 327 (1928). ⁶ Д. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, М., 1936. ⁷ И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, т. 1, М., 1936. ⁸ W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner, Thermodynamik, Berlin, 1929. ⁹ А. Б. Млодзеевский, Геометрическая термодинамика, М., 1956. ¹⁰ О. А. Есин, Изв. сект. физ.-хим. анализ, т. 19, 151 (1949). ¹¹ Н. Н. Пацукова, Кандидатская диссертация, М., 1953. ¹² C. Wagner, Acta Met., v. 6, 309 (1958). ¹³ W. Schottky, M. V. Bever, Acta Met., v. 6, 320 (1958). ¹⁴ L. Vieland, Acta Met., v. 11, 137 (1963). ¹⁵ И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, Новосибирск, 1966.