



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 154-155
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИМОНИДОВ КАДМИЯ

**АББАСОВ А.С., АЛИЕВ И.Я., СУЛЕЙМАНОВ З.И.,
АГАЕВ М.И., ИСКЕНДЕРОВ С.О., МАГЕРРАМОВ А.А.**

*Институт физики НАН Азербайджана,
AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида 33*

Методом ЭДС изучены термодинамические свойства сплавов кадмия с сурьмой. Полученные данные позволили скорректировать линию ликвидуса системы Cd-Sb.

Система Cd-Sb характеризуется соединениями Cd-Sb, Cd₃Sb₂ и Cd₄Sb₃ [1-3]. Изучению энергетике образования антимонидов сурьмы посвящен ряд работ [4-6].

В настоящей работе исследованы эдс цепей (-) Cd |KCl+LiCl+CdCl₂| Cd_x Sb_{1-x} (+) (1) в интервале температур 600-790К.

Фазовый состав сплавов отвечает двухфазным областям системы Cd-Sb. Электролит представлял эвтектическую смесь хлоридов калия, лития с добавкой хлорида кадмия. Сплавы были синтезированы из кадмия марки КД-00 и сурьмы марки СУ-0000 ампульным способом с дальнейшим отжигом. Полученные результаты эдс были обработаны методом наименьших квадратов (7). Выведенное уравнение

$$E=(103,6-0,069 \cdot T) \pm 0,9 \quad (1)$$

позволило определить парциальные величины химического потенциала $\Delta\mu$, энтальпии $\Delta\bar{H}$ и энтропии $\Delta\bar{S}$ кадмия:

$$\Delta\mu = -2.56 \pm 0.01 \text{ ккал/г-ат}, \Delta\bar{H} = -4.38 \pm 0.40 \text{ ккал/г-ат}, \Delta\bar{S} = -2.60 \pm 0.57 \text{ ккал/г-ат град.}$$

Погрешности измерения данных (6) отражают только ошибку воспроизводимости. При сравнении уравнений (2) $E=(94,9-0,056 \cdot T) \pm 0,7$ и (1) видно, что полученные нами значения эдс для цепи (1) на 0,4-1,0 мВ выше, чем в (8). Вследствие термодинамического равновесия, химические потенциалы Cd на границах соседних фазовых областей должны быть равны. Это

позволило нам совместно решить относительно T уравнение зависимости эдс от температуры и рассчитать эвтектическую температуру T₀.

Погрешность определения T₀, то есть точки пересечения двух прямых вида E=a+bT, можно рассчитать по формуле:

$$S^2(T_0) = [S_1^2(T) + S_2^2(T)]_{T=T_0/|b_2-b_1|^2} \quad (2)$$

где b₁ и b₂ -температурные коэффициенты прямых E₁ = a + b₁ · T и E₂ = a₂ + b₂ T, пересекающихся в точке (E₀,T₀), S₁²(T) и S₂²(T)- выборочные дисперсии значений E, рассчитанных по этим уравнениям. Формула (1) может быть выведена, если применить закон накопления ошибок к T₀=T₀(E₁,E₂).

Рассчитанное значение T₀ составляет величину 734±4К. При этой же температуре в опытах со сплавами 65 и 85ат % Sb, наблюдался излом графика E-T. В литературе (9), по данным термографических измерений, приведены значения T₀=723К (3) и 718К (9). Расхождение в значениях T₀, полученных термографическим методом и рассчитанных в данной работе, выходит за пределы случайных погрешностей.

В связи с этим целесообразно отметить, что в наших опытах применялись хромель - алюмелевые термодпары, калиброванные по точкам плавления металлов Sn, Zn, Sb, а градиент температуры не превышал 2⁰. Нам не удалось обнаружить в своей методике источников систематических ошибок в измерении температуры. Отметим также, что воспроизведение значений эдс при прохождении через фазовые границы позволяет констатировать равновесное состояние образцов, что важно для

системы Cd-Sb , где известна и метастабильная диаграмма.

Изучалась и цепь вида (-)Cd |электролит, Cd²⁺ |Cd_x Sb_{1-x} (+) (2), где все электроды были в жидком состоянии. Эдс этих элементов, позволила при совместном решении уравнений E=f(T) (1) и (2), определить точку T₀ на линии ликвидус.

Погрешность в определении T₀ не превышает ±4⁰. Следует отметить, что при этом совершенно не учитываются ошибки экстраполяции. Значительные расхождения вблизи X_{Sb}=0,5 и при X_{Sb} ≥ 0.8, вызваны, вероятно, ошибками экстраполяции зависимостей E=f(T), которые быстро возрастают с увеличением интервала экстраполяции. Кроме того, вблизи X_{Sb}=0,5 расчетные точки T могут оказаться неверными из-за наличия области гомоченности фазы Cd Sb , ширина которой неизвестна. Можно ожидать, что литературные данные по температурам плавления Cd Sb и ликвидуса несколько занижены. Невозможность корректной оценки погрешностей экстраполяции и рассчитанных значений T ликвидуса не позволяет подробнее анализировать этот вопрос. Ниже приведены значения энтропии образования CdSb из компонентов в стандартных условиях при 700K, рассчитанные по данным [5,6]:

$\Delta S_{700} = -2.13 \pm 0.49$ кал/мольK; $\Delta S = -2,60 \pm 0.57$ кал/мольK; $\Delta S = -4,04 \pm 0.47$ кал/мольK.

Величина ΔS_{700} , рассчитанная в (9) с использованием данных (4), пригодна для интервала 298-594K. В литературе есть значение ΔS_{523} (Cd Sb) = -1,50 ± 0.42 кал/мольK. Отметим, что приведенные значения ΔS недостаточно хорошо согласуются между собой. Вместе с тем значения ΔS_{700} , полученные в нашей работе методом эдс, находятся между значениями, полученными в (9) калориметрическим методом и (10) методом эдс, причём достоверные интервалы перекрываются.

Таким образом, температурный коэффициент эдс, определяющий энтропию процесса, позволяет корректировать линии ликвидуса при исследовании фазовых равновесий в сложных системах.

-
- [1]. R. Haltgren, P. D. Desai. Selected values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Metals Park, Ohio, 1973, p.640.
- [2]. К. А. Добрыдень. Ж. физ. хим. 40, 2894. 1966.
- [3]. Е. И. Ярембаш, М. Д. Корсакова. Неорг. матер. 6, 732, 1970
- [4]. G. Schuck. Z. Metallkunde, 65, 112, 1978.
- [5]. A. Olander. Z. Phys. Chem. 173, 284, 1987.
- [6]. H. Seltz. Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 117, 1987.
- [7]. А. Н. Корнилов, Л. Б. Степина. Ж. физ. химии 46, 2975 1996.
- [8]. H. Seltz. J. Amer. Chem. Soc. 60, 1305, 1991.
- [9]. J. F. Elliott, J. Chipman. Trans. Faraday Soc. 43, 199, 1981.
- [10]. Г. И. Даниленко, В. Я. Шевченко. Неорг. матер. 14, 627, 2002.