

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. М. Расулов, Р. А. Меджидов, Энтальпия и теплоемкость селенида свинца в интервале температур 300–1480 К, *ТВТ*, 1978, том 16, выпуск 2, 304–309

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 100.28.231.85

8 ноября 2024 г., 17:55:16



УДК 549.31

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЕЛЕНИДА СВИНЦА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300—1480 К

Расулов С. М., Меджидов Р. А.

Методом смешения измерена энтальпия селенида свинца в интервале температур 300—1480 К. Составлены уравнения, аппроксимирующие экспериментальные значения энтропии, из которых выведены уравнения для теплоемкости, энтропии и энергии Гиббса. Найдены теплота и энтропия плавления.

Разработка детекторов инфракрасного излучения и термоэлектрических устройств стимулировала интенсивные исследования физико-химических свойств халькогенидов свинца [1—3].

В данной работе изучаются термодинамические свойства селенида свинца в области твердого и жидкого состояний. Ранее селенид свинца в этом плане был исследован только при низких температурах [4].

Синтез селенида свинца производился сплавлением стехиометрических количеств исходных веществ в вакуированных графитизированных кварцевых ампулах по методике, описанной в [5, 6]. Исходными материалами служили свинец марки С-000 и селен марки ОСЧ-22-4. Фазовая однородность полученных поликристаллических образцов контролировалась методом металлографического и рентгеноструктурного анализов.

Экспериментально измерялось изменение энтальпии образца методом смешения на установке, подобной установке, описанной в [7, 8]. Основные элементы установки — калориметр и высокотемпературная печь; равномерный нагрев образца в печи обеспечивается нихромовым нагревателем, намотанным на алундовую трубку. Питание нагревателей осуществляется стабилизированным напряжением. Распределение температуры в печи контролируется дифференциальной термопарой. Для уменьшения тепловых потерь излучением нагреватель окружен системой экранов. Корпус печи охлаждается проточной водопроводной водой.

Температура образца в печи измеряется платинородий-платиновой термопарой с диаметром проволоки 0,5 мм. Горячий спай термопары размещается в цилиндрическом углублении в центре образца. Для исключения взаимодействия материалов термопары с парами измеряемого вещества термопара помещается в кварцевую трубку, запаянную с одного конца. Погрешность измерения температуры применяемой термопары в пределах 300—1500 К составляет $\pm 0,7—1^\circ$.

Калориметр расположен под печью и защищен от потока тепла излучением со стороны печи мигалками и штормным устройством, охлаждаемым проточной водой.

Калориметрическая система состоит из массивного цилиндрического медного блока весом 15,7 кг, термометра сопротивления, рычажного механизма с медными створками для закрытия калориметра с упавшим образцом, термопары для измерения температуры калориметра, систем экранов и калориметрической оболочки.

По оси массивного блока калориметра имеется углубление, в которое плотно вставлена медная гильза. На наружной поверхности гильзы выто-

чена двухходовая винтовая канавка, в которую бифилярно вложен градуировочный нагреватель из константановой проволоки, изолированной кварцевыми капиллярами. Токовые и потенциальные провода выведены через отверстие на дне медного блока. Внутреннее гнездо гильзы имеет форму усеченного конуса.

Две массивные медные створки размещены в углублении, сделанном на верхней части блока. С помощью рычажной системы производится одновременное раскрытие и закрытие створок и шторки.

Температура калориметра измеряется термометром сопротивления, помещенным в глухое отверстие в блоке глубиной 170 и диаметром 6,5 мм. Длина его термочувствительной части составляет 140 мм. Термометр сопротивления представляет собой спираль из платиновой проволоки с отношением $R_{100}/R_0=1,3924$, бифилярно навитой на медный геликоидальный каркас и покрытый тонким слоем БФ-2. Тщательная подгонка размеров каркаса и отверстия в калориметре, заполненного вазелиновым маслом, обеспечили хороший тепловой контакт между термометром и калориметром. Сверху отверстие с термометром сопротивления герметизировано эпоксидной смолой.

Между калориметрической оболочкой и блоком расположена система экранов из полированной алюминиевой фольги. Блок калориметра, экраны, калориметрическая оболочка изолированы друг от друга текстолитом с возможно наименьшей площадью соприкосновения. Медный блок установлен на три текстолитовые призмы (опоры).

Оболочка калориметра находится в водяном термостате емкостью ~30 л. Температура в термостате поддерживается постоянной с точностью $\pm 0,001^\circ$ и контролируется термосопротивлением ММТ-4, включенным в цепь моста-потенциометра Р-304. Регулировка температуры в термостате осуществляется фотозементами и фотореле ФРС-16.

Градуировка калориметра и непосредственные измерения проводились аналогично описанному в [7, 8]. Опыты проводились в среде аргона марки «А». Поправка на теплообмен вычислялась по формуле Ренью — Пфаундлера.

Образцы переплавлялись в цилиндрической тонкостенной графитовой ампуле диаметром 21,2, высотой 44,5 и толщиной 1 мм. Графитовая ампула снабжена пробкой из графита особой формы. По оси в пробке имеется углубление диаметром 6 и высотой 20 мм для ввода термопары. При переплавке образца углубление в пробке оказывалось в центре вещества. Графитовая ампула, в свою очередь, с притиркой вставлялась в тонкостенный стаканчик из меди или нержавеющей стали, чтобы предохранить ее от растрескивания при падении. Ампула изготовлялась из спектрально чистого графита марки МГОС-4. Использование графита в качестве материала ампулы исключало возможность химического взаимодействия материала стаканчика с образцом. Для лучшего теплообмена с калориметром стаканчик имел снаружи форму усеченного конуса, совпадающую с формой гнезда калориметра. С целью уменьшения тепловых потерь при падении стаканчика в калориметр, его поверхность полировалась. Полированная поверхность в ходе экспериментов в основном сохранялась. Медные стаканчики использовались до 1200—1250 К, а выше этих температур использовались стаканчики из нержавеющей стали марки Х18Н9Т.

Во всем исследуемом интервале температур предварительно были найдены температурные зависимости изменения энтальпии материалов стаканчика и графита. После вычитания тепловых значений материала стаканчика и графита из общего количества тепла, внесенного в калориметр, производился расчет энтальпии образца. При этом автоматически учитывались потери тепла при падении. Полученное таким образом в каждом опыте значение изменения энтальпии выражало количество теплоты, выделяемое образцом при остывании от начальной температуры до конеч-

ной температуры калориметра. Изменение энтальпии во всех опытах приводили к одинаковой конечной температуре, используя имеющиеся для данного образца литературные данные по теплоемкости или энтальпии.

Расчетная формула для энтальпии образца без применения ампулы и стаканчика

$$H_T - H_{298,15} = (1/M) [(Q/\Delta R) \Delta R - q_n] + (H_{T_K} - H_{298,15}), \quad (1)$$

где M — масса образца; ΔR — изменение сопротивления термометра, соответствующее изменению температуры калориметра в ходе опыта; $(Q/\Delta R)$ — тепловое значение калориметра; $(\bar{Q}/\Delta R) \Delta R$ — тепло, внесенное в калориметр образцом; q_n — тепло, внесенное в калориметр нихромовой проволокой подвески; $(H_{T_K} - H_{298,15})$ — поправка на отклонение конечной температуры калориметра T_K от стандартной температуры.

Образцы взвешивались до и после опыта, значение энтальпии относилось к массе образца после опыта. Погрешность измерения массы образца составляет $\pm 0,002\%$.

Систематическая погрешность градуировки калориметра $\pm 0,08\%$.

Большая доля ошибки измерения энтальпии обусловлена погрешностью измерения температуры образца в печи. В интервале 300—1500 К погрешность измерения температуры образца платинородий-платиновой термонарой второго разряда равна $\pm (0,09-0,2)\%$. Погрешность измерения величины $(H_{T_K} - H_{298,15})$ составляет $\pm (0,01-0,08)\%$.

Исходя из указанных выше величин погрешностей, получена предельная относительная ошибка экспериментального определения энтальпии вещества в интервале 300—1500 К, равная $(0,4-0,55)\%$. При использовании графитовой ампулы и медного стаканчика погрешность в определении энтальпии образца увеличивается и достигает $\pm (0,6-0,9)\%$.

Энтальпия селенида свинца измерена в интервале температур от 300 до 1472 К. Экспериментальные данные по энтальпии были аппроксимированы уравнениями в виде полиномов, коэффициенты которых рассчитывались по методу наименьших квадратов. Оптимальная степень полинома и ошибка в определении коэффициентов оценивались по методу, описанному в [13]. Используя взаимосвязь между термодинамическими функциями и выражения для энтальпии, найдены уравнения для теплоемкости, энтропии и энергии Гиббса. Ниже приведены уравнения для термодинамических свойств селенида свинца.

Твердая фаза (от 298,15 до $T_{пл}=1359$ К):

$$H_T - H_{298,15} = -14023 + 43,46 T + 13,93 \cdot 10^{-3} T^2 - 72,436 \cdot 10^{-7} T^3 + 23,14 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (\text{Дж/моль}), \quad (2)$$

$$c_p = 43,46 + 27,86 \cdot 10^{-3} T - 21,73 \cdot 10^{-6} T^2 + 92,57 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}), \quad (3)$$

$$s_T - s_{298,15} = 43,46 \ln T + 27,86 \cdot 10^{-3} T - 10,865 \cdot 10^{-6} T^2 + 30,86 \cdot 10^{-10} T^3 - 255,06 \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}), \quad (4)$$

$$G_T - G_{298,15} = 43,46 T \ln T - 298,52 T - 13,93 \cdot 10^{-3} T^2 - 36,22 \cdot 10^{-7} T^3 + 77,14 \cdot 10^{-11} T^4 + 14023 \quad (\text{Дж/моль}). \quad (5)$$

Жидкая фаза (от $T_{пл}=1359$ до 1480 К):

$$H_T - H_{298,15} = 96443 + 263,86 (T - 1359) - 2,048 (T - 1359)^2 + 17,03 \cdot 10^{-3} (T - 1359)^3 - 5,29 \cdot 10^{-5} (T - 1359)^4 \quad (\text{Дж/моль}), \quad (6)$$

$$c_p = 263,86 - 4,096 (T - 1359) + 50,88 \cdot 10^{-3} (T - 1359)^2 - 21,15 \cdot 10^{-5} (T - 1359)^3 \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}). \quad (7)$$

В табл. 1 сравниваются значения энтальпии, рассчитанные по уравнению (1), с экспериментальными значениями. Величина дисперсии, харак-

Таблица 1

Экспериментальные значения энтальпии селенида свинца и их сравнение с рассчитанными по уравнениям

Т, К	$(H_T - H_{298,15})_{\text{эксп}}$, Дж/моль	$(H_T - H_{298,15})_{\text{ур}}$, Дж/моль	$\delta = \frac{(H_T - H_{298,15})_{\text{эксп}}}{(H_T - H_{298,15})_{\text{ур}}}$, %
311,76	654,0	657,5	0,53
353,0	2801	2775	-0,93
394,6	4864	4907	0,87
433,9	6786	6948	0,89
477,4	9178	9232	0,58
515,1	11205	11234	0,25
558,4	13441	13552	0,82
596,8	15607	15629	0,14
638,0	17980	17876	-0,58
674,3	19793	19874	0,40
715,0	22104	22132	0,13
754,5	24268	24338	0,29
793,6	26547	26540	-0,03
834,1	28941	28838	-0,30
873,4	31139	31083	-0,18
912,7	33208	33374	0,50
954,8	36041	35793	0,69
993,6	38124	38058	0,17
1033,4	40235	40412	0,44
1074,9	42778	42878	0,23
1115,1	45191	45297	0,23
1155,0	47569	47714	0,30
1191,8	49942	49968	0,05
1234,5	52637	52604	0,06
1274,5	54862	55104	0,44
1313,1	57798	57545	-0,44
1333,2	59049	58825	-0,38
1344,5	59763	59465	0,50
1348,9	59954	59728	-0,38
1353,8	60279	60060	-0,36
1359,5	96668	96570	-0,10
1363,8	97248	97667	0,43
1367,8	98816	98621	-0,20
1373,5	99951	99813	-0,15
1382,9	101574	101795	0,21
1403,3	105324	105400	0,07
1434,1	110248	110249	0
1472,5	116165	116109	-0,05

теризующая отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой, равна $\pm 0,43\%$.

Термодинамика дает следующую формулу для разности теплоемкостей при постоянном давлении c_p и объеме c_v :

$$c_p - c_v = VT\alpha^2/\beta, \quad (8)$$

где α — коэффициент объемного расширения; β — изотермическая сжимаемость; V — молярный объем.

Используя приведенные в литературе значения α [9, 10], β [9, 11, 12], $V = M/\rho$ [10] (M — молекулярная масса, ρ — плотность) и экспериментально полученные значения c_p , вычислили теплоемкость при постоянном объеме c_v (табл. 2). Расчеты показывают наличие отступления от закона Неймана и Кюппа для селенида свинца.

Причиной роста теплоемкости c_v с температурой могут быть ангармонизм колебаний решетки, термическая активация точечных дефектов, возникновение электронов проводимости и электронная теплоемкость.

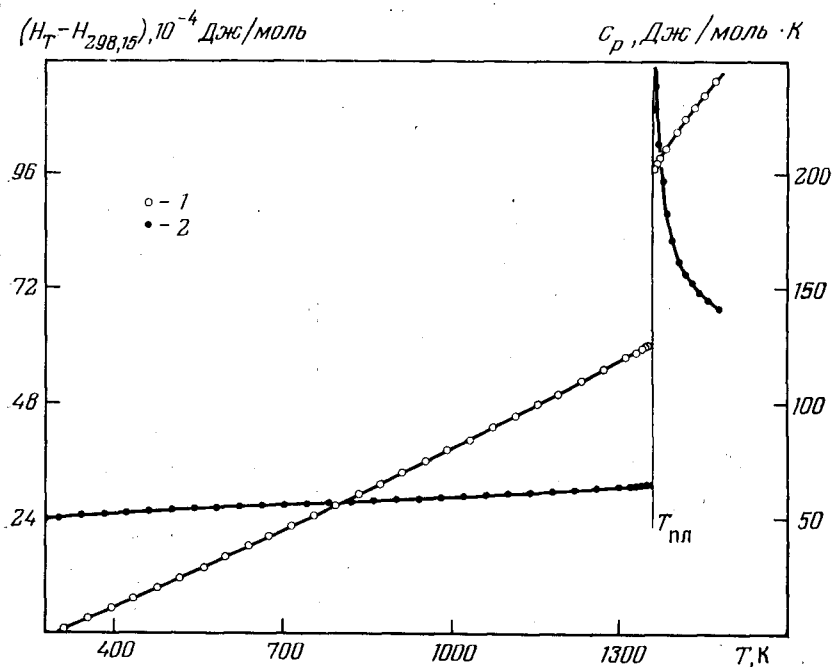


Рис. 1. Температурные зависимости энтальпии (1) и теплоемкости (2) PbSe

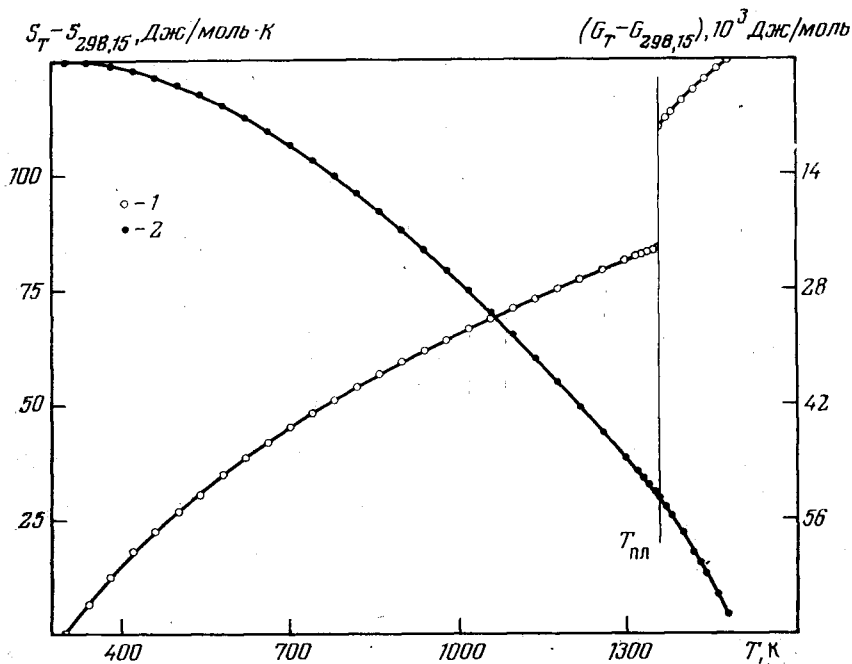


Рис. 2. Температурные зависимости энтропии (1) и энергии Габбса (2) PbSe

Скачкообразное увеличение теплоемкости при плавлении (рис. 1) обусловлено нарушением дальнего порядка и разрушением ковалентных связей. Разрушение ковалентных связей с плавлением не заканчивается, а продолжается и в расплаве. Однако концентрация их с температурой уменьшается и соответственно увеличивается для металлических связей.

Сглаженные значения энтальпии, теплоемкости и энтропии селенида свинца

T, K	$H_T - H_{298,15}$, Дж/моль	c_p , Дж/моль·К	c_v , Дж/моль·К	$^s T - ^s_{298,15}$, Дж/моль·К
300	91,8	50,11	48,71	0,287
400	5185	51,72	49,50	14,93
600	10 480	53,11	50,70	26,62
700	21 296	55,49	51,98	44,88
800	26 899	56,58	52,47	52,36
900	32 612	57,68	53,08	59,09
1000	38 438	58,85	53,57	64,66
1100	44 385	60,13	54,26	70,90
1200	50 469	61,59	—	76,19
1300	56 711	63,29	—	81,19
1400	104 842	167,2	—	116,55
1480	117 209	141,5	—	125,01

Этим объясняется уменьшение теплоемкости после плавления и сохранение завышенных значений.

По данным энтальпии и энтропии найдены теплоплавления и энтропия плавления селенида свинца (рис. 1, 2).

Энтальпия жидкого селенида свинца при температуре плавления

$$(H_T - H_{298,15})_ж = (96\,443 \pm 654) \text{ Дж/моль.} \quad (9)$$

Энтальпия твердого селенида свинца в точке плавления

$$(H_T - H_{298,15})_{тв} = (60\,486 \pm 483) \text{ Дж/моль.} \quad (10)$$

Теплота плавления селенида свинца

$$\Delta H = (H_T - H_{298,15})_ж - (H_T - H_{298,15})_{тв} = (35957 \pm 1092) \text{ Дж/моль.} \quad (11)$$

Энтропия плавления равна $(26,46 \pm 0,80)$ Дж/моль·К.

Второе слагаемое в правых частях уравнений (9)–(12) является доверительным интервалом при доверительной вероятности 0,95 для рассчитанной величины.

Полученная в данной работе величина теплоты плавления в пределах указанной погрешности согласуется с данными работы [14], где $\Delta H = 35\,500$.

Институт физики
Дагестанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
12 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Рэвич, Б. А. Ефимов, И. А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. «Наука», 1968.
2. Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. «Наука», 1975.
3. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева. Жидкие полупроводники. «Наука», 1967.
4. D. H. Parkinson, J. E. Quarrington. Proc. Phys. Soc. A, 67, № 415, 569, 1954.
5. Н. Х. Абрикосов, Е. И. Елагина. ДАН СССР, 111, № 2, 353, 1956.
6. В. И. Штанов, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова. Неорганические материалы, 10, № 2, 224, 1974.
7. В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской. ИФЖ, 4, № 2, 1961.
8. В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской. ДАН СССР, 135, № 1, 1960.
9. С. И. Новикова, Н. Х. Абрикосов. ФТТ, 5, № 7, 1913, 1963.
10. В. М. Глазов, Н. Н. Глаголева, С. Б. Евгеньев. Неорганические материалы, 2, № 3, 418, 1966.
11. Э. Бурштейн, П. Эгли. ПСФ, № 8, 5, 1957.
12. G. Lippmann, P. Kastner, W. Wanninge. Phys. Stat. Sol. (a), 6, K159, 1974.
13. Л. З. Румшинский. Математическая обработка результатов эксперимента. «Наука», 1971.
14. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.