

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

В. А. Кобзарь-Зленко, О. М. Коновалов

Физико-химические свойства кристаллизующихся соединений при температурах кристаллизации обуславливают параметры технологического процесса выращивания, и отсутствие данных о них в справочной литературе неизбежно приводит к эмпиричности и несогласованности параметров технологического процесса получения кристаллов. В литера-

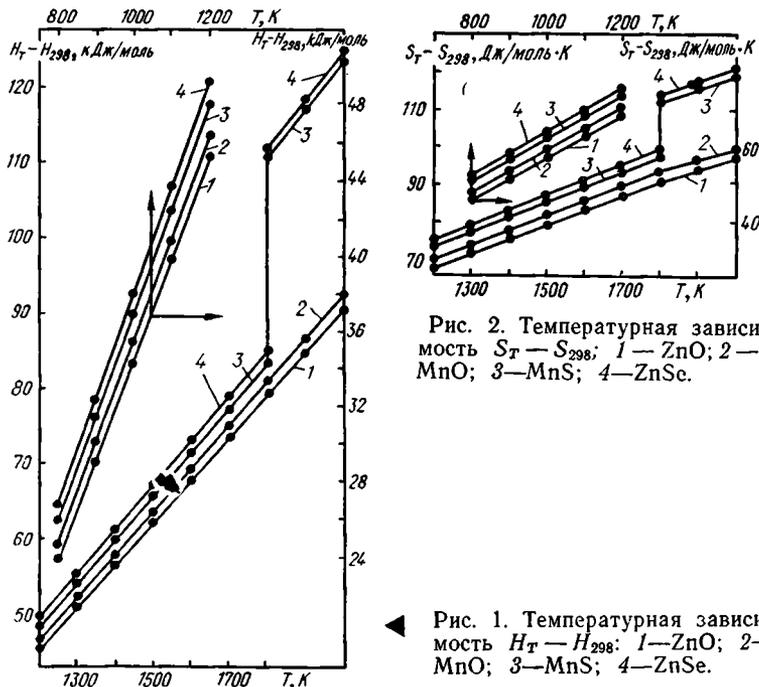


Рис. 2. Температурная зависимость $S_T - S_{298}$; 1—ZnO; 2—MnO; 3—MnS; 4—ZnSe.

Рис. 1. Температурная зависимость $H_T - H_{298}$; 1—ZnO; 2—MnO; 3—MnS; 4—ZnSe.

туре приведены термодинамические свойства ZnSe до 1300 К [1]. При более высоких температурах данные отсутствуют, и их экспериментальное определение сложно и ненадежно вследствие термической диссоциации соединения и высокой реакционной способности продуктов его диссоциации.

Таблица 1

Коэффициенты A и B уравнений температурной зависимости $H_T - H_{298} = AT + B$ (Дж/моль) и $H_T - H_{298} = A'T + B'$ (Дж/моль)

Соединение	Показатель	A	B	A'	B'
		1400—1800°		1800—2000°	
MnO	λ_H	57,7778	-22994,198	58,1965	-23747,885
ZnO		56,5218	-22663,148	58,1965	-25590,077
		1,256	331,05	—	1842,192
		1400—1803°		1803—2000°	
MnS		58,9083	-22621,280	66,5701	-10129,460
		1400—1799°		1799—2000°	
ZnSe	Δ_H	60,1643	-22952,330	66,5701	-8287,268
				6,4058	14665,062

Методом разностей нами рассчитаны изменения энтальпии $H_T - H_{298}$ и энтропии $S_T - S_{298}$ ZnSe в интервале температур 1400—2000 К. Были использованы справочные данные для оксидов марганца и цинка [2] и сульфида марганца [1], взятого в качестве химически подобного соединения из-за близости температур плавления: для ZnSe 1799 К, для MnS 1803 К [1].

Как следует из рис. 1 и 2, температурные зависимости справочных величин $H_T - H_{298}$ и $S_T - S_{298}$ для сравниваемых веществ линейны и с достаточно высокой точностью охватываются уравнениями прямых, приведенных в табл. 1 и 2. Тогда по уравнениям

$$(H_T - H_{298}) \text{MnO} - (H_T - H_{298}) \text{ZnO} = \lambda_H;$$

$$(H_T - H_{298}) \text{ZnSe} = (H_T - H_{298}) \text{MnS} + \lambda_H$$

и

$$(S_T - S_{298}) \text{MnO} - (S_T - S_{298}) \text{ZnO} = \lambda_S;$$

$$(S_T - S_{298}) \text{ZnSe} = (S_T - S_{298}) \text{MnS} + \lambda_S$$

можно рассчитать искомые зависимости (см. табл. 1 и 2).

Полученные данные позволяют оценить теплоту и энтропию плавления селенида цинка. Первая величина особенно необходима для расчета условий выращивания кристаллов из расплава под давлением. Вычитая из уравнений прямых $H_T - H_{298}$ и $S_T - S_{298}$ ZnSe для интервала температур 1799—2000 К соответствующие уравнения для интервала 1400—1799 К, получаем результирующие выражения Δ (табл. 1 и 2), решая которые при температуре плавления ZnSe, находим теплоту плавления и изменение энтропии при плавлении, соответственно равные 26,19 кДж/моль и 14,55 Дж/моль·К.

Полученные нами величины теплоты плавления ZnSe ниже соответствующи-

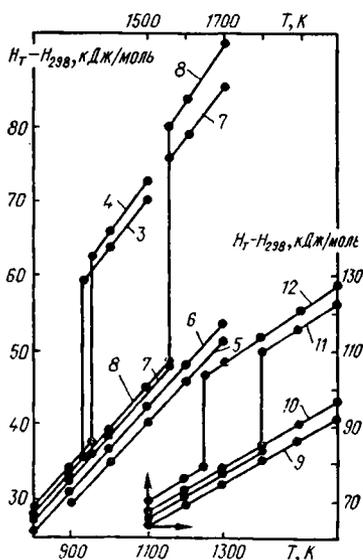


Рис. 3. Температурная зависимость $H_T - H_{298}$ подобных соединений до и после плавления: 1 — NaF; 2 — KF; 3 — NaI; 4 — KI; 5 — SnO; 6 — PbS; 7 — PbO; 8 — SnS; 9 — MnO; 10 — NiO; 11 — MnS; 12 — FeO.

Таблица 2

Коэффициенты A и B уравнений температурной зависимости $S_T - S_{298} = A \cdot 10^{-3}T + B$ и $S_T - S_{298} = A' \cdot 10^{-3}T + B'$ (Дж/моль·К)

Соединение	Показатель	1400—1800°		1800—2000°	
		A	B	A'	B'
MnO		38,8535	23,8647	38,9372	22,5669
ZnO		39,3559	20,3897	31,4010	34,3318
	λ_S	-0,5024	3,4750	7,5362	-11,7649
		1400—1803°		1803—2000°	
MnS		40,0677	24,9952	27,4863	62,9611
		1400—1799°		1799—2000°	
ZnSe		39,5653	28,4702	35,0225	51,1962
	Δ_S			-4,5428	22,7260

ших расчетных величин (66,99 кДж/моль и 37,47 Дж/моль·К), приведенных в [3]. Однако графическое сопоставление справочных данных [1, 2] температурной зависимости H_T-H_{298} подобных соединений до и после плавления (рис. 3) говорит о достоверности наших данных.

Сочетая рассчитанные значения H_T-H_{298} и S_T-S_{298} для ZnSe с соответствующими величинами для цинка [2] и селена [1], находим температурную зависимость потенциала Гиббса реакции образования селенида цинка из элементов $Zn_r + 1/2 Se_{2r} \rightarrow ZnSe$:

$$\Delta G_T = 229,6878 T - 12,7413 \cdot 10^{-3} T^2 - 371080,27 (1400 - 1799) \text{ К} \cdot \text{Дж/моль};$$

$$\Delta G_T = 223,2632 T - 13,7167 \cdot 10^{-3} T^2 - 356413,91 (1799 - 2000) \text{ К} \cdot \text{Дж/моль}.$$

Как и для сульфида цинка [4], потенциал Гиббса селенида цинка уменьшается с ростом температуры. При температуре 1794 К, которая, по данным [5], совпадает с температурой плавления ZnSe, ΔG_T равен нулю, что согласуется с инконгруэнтным характером плавления этого соединения.

1. Mills K. G. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides.— London: Butterworth, 1974.—846 p.
2. Barin I., Knake O. Thermochemical properties of inorganic substances.— Berlin: Springer—Verlag, 1973.—921 p.
3. Disproportionation-combination reactions of cyclohexyl radicals at low temperature in the solid state/Bennett John E., Gale Laird H., Hayward Edward J., Mile Brunmor.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, Part. 1, 69, N9, p. 1655—1664.—РЖ Химия.
4. Термодинамические свойства неорганических веществ/У. Д. Верятин, В. П. Машинев, Н. Г. Рябцев и др.— М.: Атомиздат, 1965.—458 с.
5. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1972, вып. 6, ч. 1, с. 27.

ВНИИ монокристаллов,
Харьков

Поступила 29.03.83

УДК 541.22

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМ Si—3d-МЕТАЛЛ ИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

В. С. Судавцова, Г. И. Баталин

Кремний и его сплавы широко используются в металлургии, сварке, полупроводниковой технике. Знание термодинамических свойств кремниевых сплавов необходимо для научного обоснования их получения и использования. Поскольку термодинамическое исследование агрессивных, тугоплавких и летучих сплавов очень сложный и трудоемкий процесс, перспективной представляется разработка расчетных методов для получения данных, отражающих истинную природу растворов. Нами предложена методика, позволяющая рассчитать все термодинамические характеристики жидких сплавов из фазовых диаграмм [1].

Известно, что наиболее фундаментальным является вывод диаграмм состояния по термодинамическим свойствам всех фаз системы. Это сложный и редко применяемый путь, но именно он позволяет Кауфману [2] рассчитать большое число диаграмм состояния тугоплавких систем. Поскольку диаграммы фазовых равновесий большинства двухкомпонентных систем уже построены различными вариантами физико-химического анализа, то вычисление термодинамических параметров из них представляет интерес.