

УДК 536.63

Энтальпия и теплоемкость интерметаллического соединения CsBi₂ в твердом и жидком состояниях*

С.В. Станкус, И.В. Савченко, О.С. Яцук, Ю.М. Козловский

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: stankus@itp.nsc.ru

Методом смешения на массивном калориметре с изотермической оболочкой измерена энтальпия твердого и жидкого интерметаллического соединения CsBi₂ в интервале температур 430–1225 К. Получены аппроксимационные уравнения, определена изобарная теплоемкость и изменение энтальпии при плавлении. Разработаны таблицы рекомендуемых значений калорических свойств в интервале от 298,15 до 1225 К. Оцениваемые погрешности данных по энтальпии и теплоемкости составили 0,35 и 1,0 % соответственно. Проведено сопоставление полученных результатов с расчетами по законам идеальных растворов.

Ключевые слова: система цезий–висмут, твердое и жидкое состояния, энтальпия, теплоемкость, массивный изопериболический калориметр.

Промежуточные соединения висмута с рубидием и цезием обладают рядом интересных физических свойств, которые могут использоваться в различных практических приложениях [1]. С научной точки зрения интерес к системам щелочных металлов с висмутом связан с образованием в них солеобразных соединений. Изменение характера межатомного взаимодействия вызывает сильные (35–45 %) отклонения мольных объемов от аддитивных значений [2, 3] и способствует появлению пиков на концентрационных зависимостях электросопротивления и термического коэффициента расширения в жидком состоянии [4–6]. К сожалению, авторам представленной работы не удалось обнаружить экспериментальных данных по энтальпии и теплоемкости сплавов системы цезий–висмут в конденсированном состоянии. В то же время эти свойства дают основу для анализа энергетического взаимодействия компонентов в растворах и широко используются в различных термодимических расчетах. С учетом этого целью настоящей работы стало получение экспериментальных данных по изменению энтальпии одного из интерметаллических соединений системы цезий–висмут в широком интервале температур твердого и жидкого состояний, а также определение температурной зависимости его теплоемкости.

Калорические свойства интерметаллического соединения CsBi₂ измерялись методом смешения на массивном изопериболическом калориметре, конструкция которого, а также методики проведения экспериментов и обработки первичных данных были подробно описаны в работах [7, 8]. Отличительными особенностями установки являются расположение датчика температуры непосредственно в образце, наличие механического

* Исследование выполнено за счет гранта РФ (проект № 16-19-10023).

замка сброса и открывающихся нижних экранов ампулы, а также шлюзового устройства и возможности проводить измерения при произвольной начальной температуре калориметрического блока. Датчиком температуры служила платино-платинородиевая термопара (тип S), вводимая непосредственно в ампулу в защитной гильзе. Термопара проверялась по точкам затвердевания чистых Sn, Pb, Al и Cu чистотой не менее 99,99 масс. % непосредственно в установке в условиях, идентичных основному эксперименту. Перед началом основных экспериментов с загруженным в ампулу образцом проводилась тарировка калориметрического блока для определения его теплового эквивалента и коэффициента теплоотдачи, а также измерение энтальпии пустой ампулы.

Апробация установки и методики, была выполнена в опытах с синтетическим сапфиром (573–1273 К). Она показала, что отличие полученных данных от высокоточных табулированных значений из работы [9] не превышает 0,05 % для энтальпии и 0,16 % — для теплоемкости. Соответствующие погрешности калорических свойств в исследовании [9] составляли 0,1 и 0,2 %.

Образец сплава CsBi₂ приготавливался из компонентов чистотой 99,94 мас. % (Cs) и 99,98 масс. % (Bi). Все операции по заполнению и герметизации измерительной ячейки проводились в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой чистотой 99,992 об. %, который был оснащен электронными весами, высокотемпературной электропечью и сварочным устройством. Перед приготовлением образца все детали измерительной ячейки взвешивались. Стекланный герметичный сосуд с цезием разбивался, металл расплавлялся в тигле и некоторое его количество заливалось в ампулу через сетчатый фильтр из нержавеющей стали. Взвешиванием определялась масса цезия в ампуле, добавлялось необходимое количество висмута, после чего вставлялась крышка, которая герметично приваривалась к ампуле электродуговой сваркой. Каждая операция сопровождалась контрольным взвешиванием.

Концентрация компонентов находилась весовым методом и составила $X_{Cs} = 33,354 \pm \pm 0,005$ ат. % при массе образца $m = 43,705$ г; масса ампулы m_A равнялась 41,810 г; рассчитанная молекулярная масса сплава $M_{\text{Alloy}} = 183,606$ г/моль. Некоторое превышение концентрации цезия над стехиометрией было сделано сознательно, чтобы заведомо исключить протяженную по температуре область, где образец ниже ликвидуса содержит жидкую фазу. Ее наличие могло ухудшить воспроизводимость получаемых данных. Оцениваемое (по результатам измерений) отклонение энтальпии исследованного состава от энтальпии CsBi₂ не превышает 0,02 %, что существенно меньше оцениваемых погрешностей. Для приведения массовой энтальпии ампулы к стандартной температуре 298,15 К использовались литературные данные по энтальпии стали 12X18H10T [10], а для образца CsBi₂ — итерационная процедура, описанная в работе [11]. Приращение мольной энтальпии интерметаллического соединения рассчитывалось по формуле $H_T - H_{298} = M_{\text{Alloy}} h_{298}(T)$, где $h_{298}(T)$ — приращение массовой энтальпии CsBi₂ при нагреве от 298,15 К до температуры T .

Перед основными экспериментами был проведен термический анализ соединения CsBi₂ с использованием подготовленного образца и печи калориметра, который показал наличие только одного теплового эффекта (после переохлаждения на 16,7–20,3 К):

$$T_L = 873,5 \pm 1,5 \text{ К.} \quad (1)$$

Значение (1) хорошо воспроизводилось ($\pm 0,05$ К) и совпало с температурой ликвидуса $T_L = 868 \pm 30$ К [12] в пределах суммарной погрешности определения.

Аппроксимация первичных данных (см. табл. 1) проводилась методом наименьших квадратов полиномами вида

$$H_T - H_{298} = \sum_{j=0}^k A_j (T - T_0)^j. \quad (2)$$

Таблица 1
Результаты измерений приращения энтальпии соединения CsBi₂

T, K	$H_T - H_2$ 98° Дж/моль	T, K	$H_T - H$ 298° Дж/моль
431,8	3601	906,4	33105
456,4	4247	976,0	35665
481,2	4956	976,0	35747
505,9	5597	1025,9	37452
530,7	6327	1075,8	39350
580,1	7726	1125,7	41184
628,9	9090	1175,5	42907
629,6	9089	1225,9	44851
826,4	14940	—	—

Таблица 2
Коэффициенты полиномов уравнения (2)*

Параметры	Твердая фаза	Расплав
T_0, K	298,15	873,5
T_{max}, K	873,5	1225
$A_0, Дж/моль$	0	31926
$A_1, Дж/(моль K)$	26,269	36,59
$A_2, Дж/(моль K^2)$	$3,78 \cdot 10^{-3}$	—
CAO, %	0,30	0,10

* T_{max} — верхняя граница применимости уравнения (2), CAO — среднее абсолютное отклонение.

дого и жидкого состояний — на рис. 1. В табл. 3 приведены рекомендуемые значения калорических свойств интерметаллического соединения CsBi₂ во всем интервале измерений. Оцениваемая погрешность определения энтальпии и теплоемкости составляет 0,35 и 1,0 % соответственно. Рассчитанное по данным табл. 3 изменение энтальпии при плавлении ΔH_{fus} составило:

$$\Delta H_{fus} = (15564 \pm 95) \text{ Дж/моль.}$$

На рис. 2 приведено сопоставление экспериментальных значений приращений энтальпии (ΔH) и изобарной теплоемкости (C_p) расплава CsBi₂ с расчетом калорических свойств по правилу аддитивности в форме относительных отклонений. Использовались

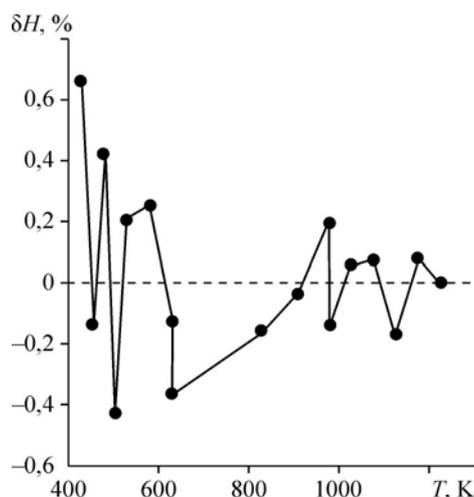


Рис. 1. Относительные отклонения результатов измерений энтальпии соединения CsBi₂ от сглаженных значений.

$\delta H = (H_i/H_{app} - 1) \cdot 100\%$, где H_i, H_{app} — измеренная и рассчитанная по аппроксимационным уравнениям энтальпия $H_T - H_{298}$.

Коэффициенты A_j вместе с другой дополнительной информацией приведены в табл. 2, а относительные отклонения измеренных значений энтальпии от аппроксимационных уравнений для твер-

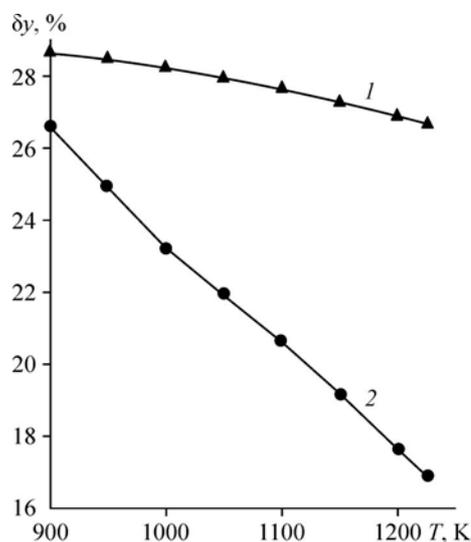


Рис. 2. Относительное отклонение измеренных значений y_{exp} калорических свойств расплава CsBi₂ от расчетов по правилу аддитивности y_{add} .

$$1 - y = H_T - H_{298}, \quad 2 - y = C_p;$$

$$\delta y = [y_{exp}/y_{add} - 1] \cdot 100\%.$$

Таблица 3
Рекомендуемые значения
калорических свойств соединения CsBi₂*

Фаза	T, K	$H_T - H_{298},$ Дж/моль	$C_p,$ Дж/моль·К
Твердое состояние	298,15	0	26,27
	300	49	26,28
	350	1372	26,66
	400	2715	27,04
	450	4076	27,42
	500	5456	27,79
	550	6855	28,17
	600	8273	28,55
	650	9710	28,93
	700	11166	29,30
	750	12640	29,68
	800	14134	30,06
T_L	873,5	16363	30,61
Расплав	T_L	873,5	31927
	900	32896	36,59
	950	34725	36,59
	1000	36555	36,59
	1050	38384	36,59
	1100	40213	36,59
	1150	42043	36,59
	1200	43872	36,59
	1225	44786	36,59

* Оцениваемые погрешности данных по энтальпии и теплоемкости составляют 0,35 и 1 % соответственно.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Абдусалымова М.Н., Черногоренко В.Б. Висмутиды. Киев: Наукова думка, 1977. 184 с.
2. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. «Химическое сжатие» в расплавах рубидий-висмут // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 10. С. 1723–1727.
3. Леонова М.Е., Бдикин И.К., Гулиш О.К., Севастьянова Л. Г., Семенов К. Н. «Сильносжатое» состояние вещества в системе М–Bi // Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41, № 5. С. 334–337.
4. Meijer J.A., van der Lugt W. Resistivity of Liquid K–Bi and Cs–Bi Alloys // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. Vol. 1. P. 9779–9784.
5. Xu R., Kinderman R., van der Lugt W. Electrical resistivities of liquid Na–Bi and Rb–Bi alloys // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. Vol. 3. P. 127–133.
6. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Agazhanov A.S., Savchenko I.V. Volumetric properties of lithium–lead melts // Int. J. of Thermophysics. 2017. Vol. 38, No. 2. Article 23.
7. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Высокотемпературный калориметр смешения для исследования веществ и материалов в твердом и жидком состояниях // Приб. и техн. эксперим. // 2017. № 4. С. 150–156.
8. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Калорические свойства жидкого висмута // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56, № 1. С. 30–34.
9. Ditmars D.A., Douglas T.B. Measurement of the relative enthalpy of pure α -Al₂O₃, (NBS heat capacity and enthalpy standard reference material N 720) from 273 to 1173 K // J. Standards A. Phys. and Chem. 1971. Vol. 75A, No. 5. P. 401–420.
10. Люстерник В.Е. Автоматический калориметр для количественного термического анализа жаропрочных сталей // Приборы и техника эксперимента. 1959. № 4. С. 127–129.
11. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Расчектаева Е.П. Калорические свойства "металлической соли" Rb₇₃Bi₂₇ в твердом и жидком состояниях // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № . С.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник : в 3-х т. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
13. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. et al. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. Т. 4, кн. 2. М.: Наука, 1982. 560 с.
14. Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н. Взаимная диффузия в расплавах системы литий–свинец // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 5. С. 795–800.

данные работ [8] и [13] по калорическим свойствам чистых висмута и цезия соответственно. Значительное положительное отклонение калорических свойств от законов для идеальных растворов косвенно подтверждает предположение о существовании в расплаве комплексов с частично ионным характером межатомного взаимодействия [14].

Таким образом, впервые получены экспериментальные данные по энтальпии и теплоемкости сплава интерметаллического соединения CsBi₂ в твердом и жидком состояниях. Установлено, что в пределах оцениваемых погрешностей теплоемкость жидкого сплава остается постоянной при перегреве над ликвидусом. Показано, что калорические свойства сплава существенно отличаются от расчетов по законам для идеальных растворов.

Статья поступила в редакцию 5 марта 2018 г.

Статья поступила в редакцию 5 марта 2018 г.